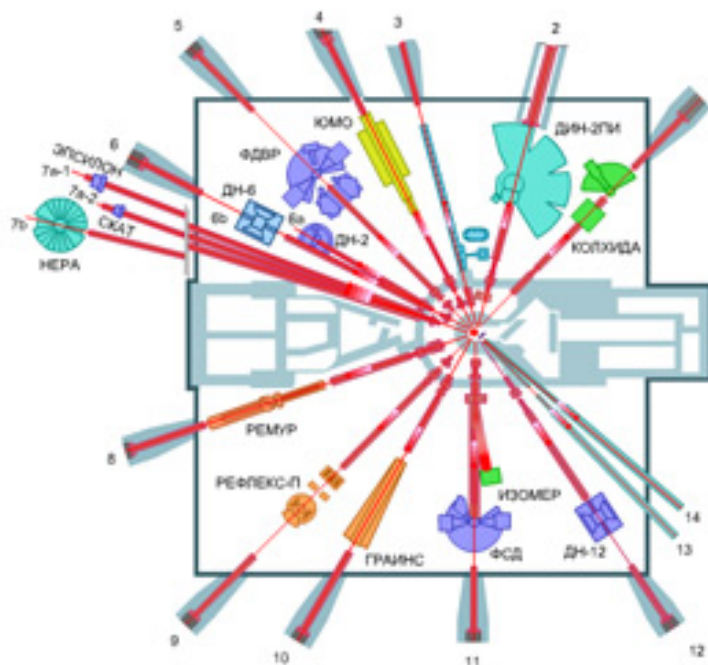


**МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ,
МОЛОДЕЖИ И СПОРТА УКРАИНЫ
ХАРЬКОВСКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
ИМЕНИ В. Н. КАРАЗИНА**



В. Г. Кириченко, О. В. Коваленко

**РАДИАЦИОННЫЕ ПОВРЕЖДЕНИЯ И СВЕРХТОНКИЕ ВЗАИМО-
ДЕЙСТВИЯ В МЕТАЛЛАХ**

Учебное пособие для студентов старших курсов

Харьков – 2012,

УДК 539.143.49:620.193

ББК 22.383

А-21

Рекомендовано Ученым советом

Харьковского национального университета имени В. Н. Каразина

Рецензенты:

доктор физико-математических наук, /ННЦ «ХФТИ» **Стоев П. И.**; доктор физико-математических наук, /ННЦ «ХФТИ» **Пархоменко А. А.**

Кириченко В. Г.

**К-21 РАДИАЦИОННЫЕ ПОВРЕЖДЕНИЯ И СВЕРХТОНКИЕ
ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В МЕТАЛЛАХ**

Учебное пособие. – Х.: ХНУ имени В. Н. Каразина, 2012. – 59 с.

ISBN 978-966-623-493-6

В пособии изложены основы изучения сверхтонких взаимодействий в облученных металлах и сплавах с помощью ядерно-физических методов. Рассмотрены результаты применения СТВ для решения задач физики радиационных повреждений и реакторного материаловедения.

Для студентов старших курсов, аспирантов и научных работников.

Табл. 4. Ил. 18. Библиогр.; 18 назв.

УДК 539.143.49:620.193

ББК 22.383

© Харьковский национальный университет имени В. Н. Каразина, 2012

ISBN 978-966-623-493-6

© В. Г. Кириченко, О. В. Коваленко, 2012

СОДЕРЖАНИЕ

	ВВЕДЕНИЕ	4
1.	МАТЕРИАЛЫ АТОМНОЙ ТЕХНИКИ	5
2.	ИОННОЕ ОБЛУЧЕНИЕ И СОСТОЯНИЯ ИМПЛАНТИРОВАННЫХ АТОМОВ В МЕТАЛЛАХ	16
3.	ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ПРИМЕСЕЙ fE В aL, aG, cU ПРИ РАЗЛИЧНЫХ ДОЗАХ И ТЕМПЕРАТУРАХ	26
4.	ЭЛЕКТРОННАЯ СТРУКТУРА МЕТАЛЛОВ И ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ПРИМЕСЕЙ С РАДИАЦИОННЫМИ ДЕФЕКТАМИ В α-Fe	31
5.	ЭЛЕКТРОННАЯ СТРУКТУРА ПРИМЕСЕЙ Au, Sn, Fe В МЕТАЛЛАХ	44
6.	ВЛИЯНИЕ ИОННОГО ОБЛУЧЕНИЯ НА СТРУКТУРУ ИНТЕРМЕТАЛЛИДОВ В СПЛАВЕ Zr-Fe⁵⁷	48
	ЗАКЛЮЧЕНИЕ	56
	СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ	57

ВВЕДЕНИЕ

Экспериментальная регистрация СТВ и изучение сверхтонких взаимодействий в твердых телах производится с помощью ядерно-физических методов. Экспериментальные методы регистрации СТВ, в частности ядерный гамма-резонанс, широко применяются при решении проблем физики радиационных повреждений и реакторного материаловедения.

Значительный научный и прикладной интерес вызывает изучение СТВ в конструкционных материалах ядерной энергетики в связи с проблемой повышения радиационной и коррозионной стойкости материалов, таких как сплавы циркония, ванадия, железа и никеля, аустенитные и ферритные коррозионно-стойкие стали, керамические и неорганические материалы.

Регистрация СТВ в облученных материалах за счет высокой чувствительности к локальному ближайшему окружению ядер-зондов позволяет идентифицировать дефекты и комплексы дефектов более надежно и однозначно по сравнению с другими методами, изучить радиационно-стимулированные процессы изменения структурно-фазового состояния материалов, определить термодинамические и электронные параметры радиационных дефектов и мелких комплексов.

Радиационное материаловедение развивается в пространстве высоких технологий в условиях все более возрастающих жестких требований к эксплуатационным характеристикам конструкционных и топливных материалов атомной техники с минимизацией временного промежутка между разработкой нового материала и его использованием в ядерной энергетике. Поэтому особое значение и ценность приобретают методы исследований, такие как СТВ, позволяющие выбрать наиболее перспективные направления научно-технических разработок на основе анализа экспериментальных данных о ранних стадиях образования, формирования и эволюции радиационных дефектов и комплексов дефектов.

Настоящее пособие посвящено рассмотрению основных принципов применения ядерно-физических методов регистрации СТВ в реакторном и радиационном материаловедении.

1. МАТЕРИАЛЫ АТОМНОЙ ТЕХНИКИ

Научный и технический прогресс взаимосвязан с ростом производства и потребления электроэнергии. Вследствие ограниченных запасов органического топлива, необходимости преодоления энергетического кризиса и низкой стоимости электроэнергии при использовании ядерной энергии актуальной задачей является широкомасштабное строительство атомных электростанций (АЭС) во всех развитых странах мира.

В большинстве стран для выработки электроэнергии применяют легководные реакторы (LWR). Реакторы этого типа имеют две модификации: реакторы с водой под давлением (PWR) и кипящие реакторы (BWR), из которых имеют большее распространение реакторы с водой под давлением. Некоторые материалы, используемые в реакторах, приведены в табл. 1.

Таблица 1. Компоненты ядерного реактора и материалы

Компонент	Применение	Материал
Топливо	Для осуществления реакции выделения и выработки энергии	^{233}U , ^{235}U , ^{239}Pu , ^{241}Pu
Теплоноситель	Для отвода тепла из активной зоны реактора	Обычная вода, тяжелая вода, органические жидкости, CO_2 , воздух, He, Na, Bi, эвтектика натрия–калий
Замедлитель	Для замедления быстрых нейтронов деления	Обычная вода, тяжелая вода, графит, Be, оксид бериллия
Отражатель	Для уменьшения утечки нейтронов, для защиты персонала от ионизирующего излучения	То же, что и в замедлителе
Управляющие стержни	Для контроля критичности и мощности	Cd, B, Hf, Gd, Ag, In
Конструкционные материалы	Для оболочки топлива, для сооружения активной зоны	Коррозионностойкая Cr–Ni сталь, сплавы на основе Al и Zr

Топливо состоит из обогащенного (до 4 – 4,5% U^{235}) диоксида урана (UO_2), изготовленного в виде таблеток цилиндрической формы размером 8×12 мм. Таблетки спекаются при высокой температуре, обрабатываются до нужного размера и укладываются в трубки, которые заполняются гелием и герметически запаиваются.

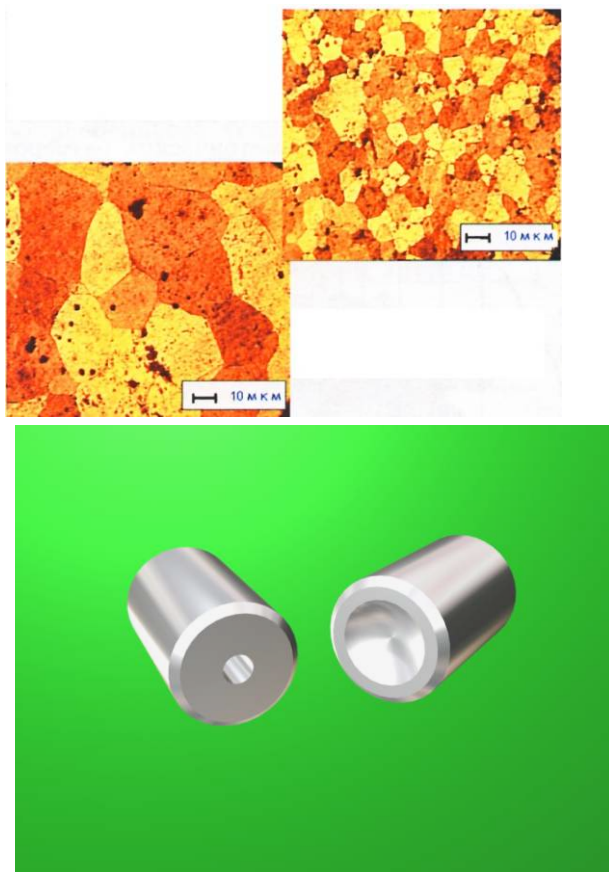


Рис. 1. Модернизация топлива: сверху замена мелкозернистой микроструктуры на крупнозернистую; внизу – отработана технология изготовления таблеток без центрального отверстия

Получающиеся длинные топливные стержни – тепловыделяющие элементы (ТВЭЛы) – собираются в тепловыделяющие сборки (ТВС) (рис. 2). Блок мощностью 1000 МВт содержит около 200 ТВС и от 40 000 до 50 000 ТВЭЛов. Общее количество топлива в активной зоне реактора PWR мощностью 1000 МВт равно приблизительно от 100 до 110 т диоксида урана. Стоимость оборудования станции, осуществляющего выработку и передачу энергии, – корпус реактора, теплообменники, насосы, емкости, трубопроводы, составляет около 90% от стоимости станции. Оборудование должно быть правильно сконструировано и изготовлено из экономичных, но гарантированно надежных материалов.

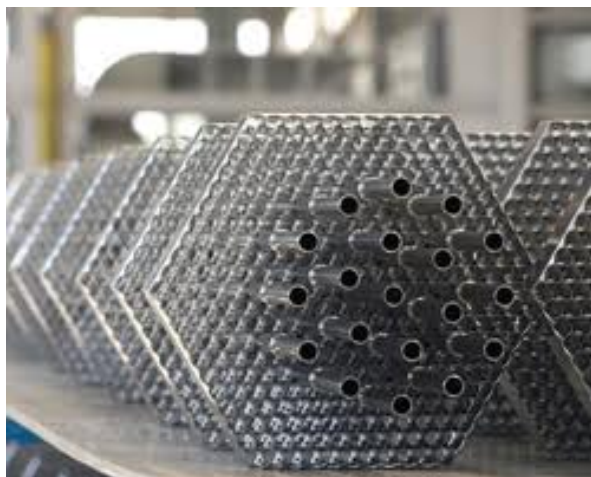


Рис. 2. Монтаж трубок ТВЭЛов с помощью дистанционирующих решеток в ТВС

Ядерная энергетика предъявляет повышенные требования к используемым конструкционным материалам, технологии их производства и контролю работоспособности. Конструкционные материалы под действием облучения испытывают структурные превращения, оказывающие отрицательное влияние в первую очередь на механические свойства и коррозионную стойкость. Пример разрушения оболочки ТВЭЛа приведен на рис. 3.

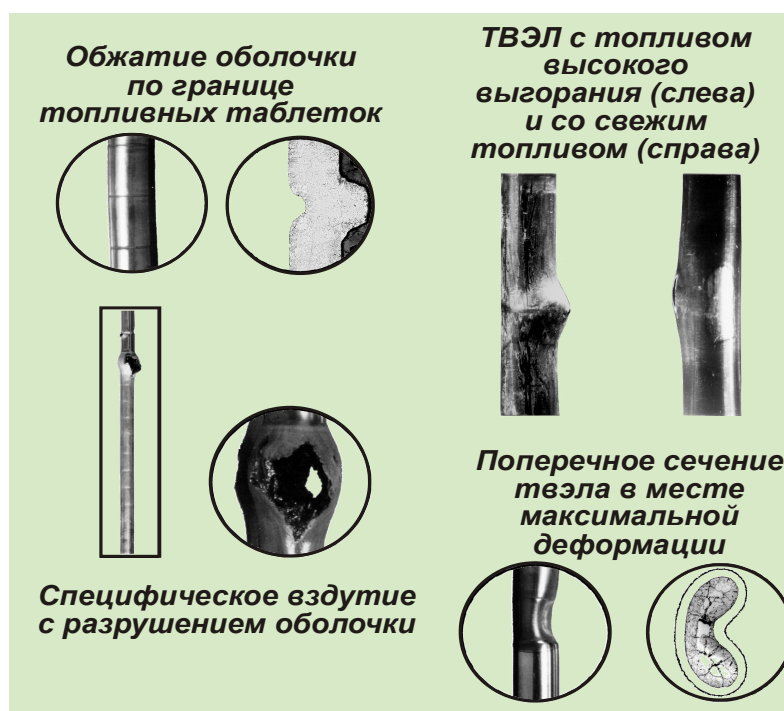


Рис. 3. Разрушение оболочки ТВЭЛа

Из всех видов облучения (нейтронами, α - и β -частицами, γ -излучения) наиболее сильное влияние оказывает нейтронное облучение.

Облучение в активной зоне ядерного реактора принято характеризовать нейтронным спектром и нейтронным потоком. В зависимости от энергии нейтронов, используемых для осуществления цепной ядерной реакции, различают реакторы на тепловых (медленных) и быстрых нейтронах. Нейтронный поток выражается числом нейтронов с энергией $E > 0,1$ МэВ, пересекающих площадь 1 см^2 за 1 с (нейтрон/ $\text{см}^2 \cdot \text{с}$). Нейтронный поток, суммированный по времени (нейтрон/ см^2), или флюенс нейтронов, характеризует суммарную дозу облучения и является мерой накопления радиационного воздействия. Более точной характеристикой дозы облучения является суммарное количество смещений в расчете на один атом (СНА). На рис. 4 представлена схема радиационных повреждений, возникающих при соударении высокоэнергетических нейтронов с атомами кристаллической решетки.

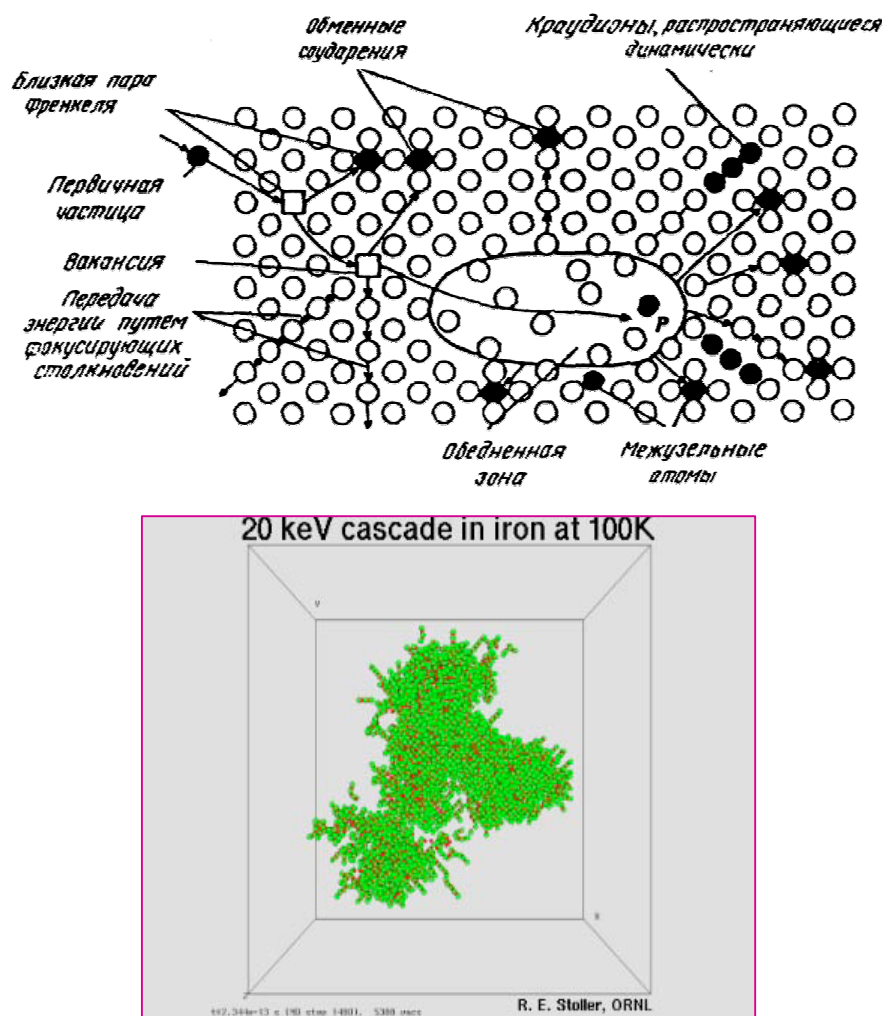


Рис. 4. Схема (вверху) радиационных повреждений, возникающих при внедрении нейтронов в кристаллическую решетку и компьютерное моделирование каскада повреждений в альфа-железе (внизу)

В результате развития каскада образуются объемы с высокой концентрацией вакансий, по периферии окруженные зонами с повышенной плотностью межузельных атомов. Один нейтрон способен создать в алюминии более 6000 вакансий, в бериллии с большей энергией межатомной связи – более 450 вакансий. Рост температуры способствует радиационному отжигу, сопровождающемуся аннигиляцией вакансий и межузельных атомов. Высокие температуры и нейтронное облучение могут вызвать в материале ядерные реакции с образованием гелия, что в свою очередь приводит к появлению газовых пузырей по границам зерен. Структурные изменения приводят к изменению механических свойств. В результате при температуре ниже температуры рекристаллизации – низкотемпературного облучения – металл упрочняется, но теряет вязкость и пластичность.

Влияние нейтронного потока Φ на временное сопротивление, предел текучести и пластичность при 20 °С аустенитной хромоникелевой стали показано на рис. 5. Сталь приобретает максимальное упрочнение при $\Phi = 3 \cdot 10^{19}$ нейтрон/см², причем $\sigma_{0,2}$ растет интенсивнее σ_B , что приводит к снижению способности к деформационному упрочнению. Дальнейшее увеличение потока практически не влияет на свойства стали. Наиболее резко охрупчивание аустенитных сталей проявляется после облучения в температурном интервале 250 – 350 °С.

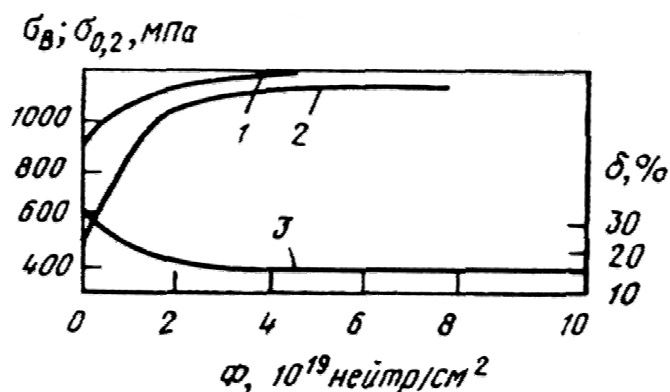


Рис. 5. Изменение механических свойств при 20 °С аустенитной стали 12X18H10T после низкотемпературного облучения нейтронами: 1 – σ_B ; 2 – $\sigma_{0,2}$; 3 – δ

Наиболее резко охрупчивание аустенитных сталей проявляется после облучения в температурном интервале 250 – 350 °С.

Действие низкотемпературного облучения на свойства напоминает наклеп – холодную пластическую деформацию. Однако, несмотря на такую аналогию, механизмы воздействия радиационного повреждения и наклепа на структуру материала принципиально различны, поскольку радиационное повреждение связано преимущественно с образованием точечных дефектов, тогда как деформационное упрочнение связано в основном с появлением линейных дефектов. В условиях облучения выше температуры рекристаллизации (высокотемпературное облучение) роль точечных радиационных дефектов снижается. Вакансии и межузельные атомы частично аннигилируют друг с другом, частично взаимодействуют с примесями, дислокациями, границами раздела. Оставшиеся межузельные атомы и вакансии объединяются в кластеры, которые в свою очередь могут превращаться соответственно в дислокационные петли межузельного или вакансионного типов (рис. 6).

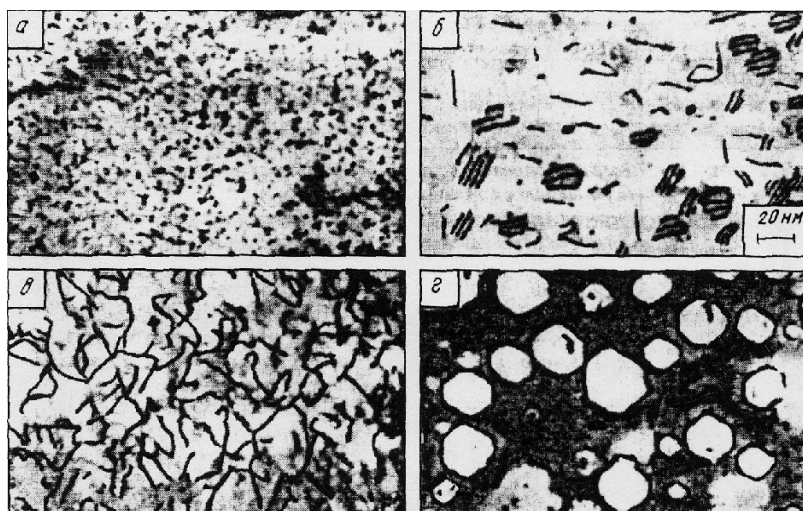


Рис. 6. Эволюция дефектной структуры аустенитной стали при облучении ионами хрома ($E = 1 \text{ МэВ}$)

Высокотемпературное облучение активизирует диффузионные процессы и способствует распаду пересыщенных твердых растворов (старению). Этим объясняется высокотемпературная хрупкость аустенитных хромоникелевых сталей. Активизацией диффузионных процессов также объясняется снижение длительной прочности при облучении. Падение жаропрочности растет с увеличением температуры и интенсивности нейтронного потока.

При высокотемпературном облучении большими нейтронными потоками в аустенитных сталях и сплавах на основе Ni, Ti, Mo, Zr, Вe зарождаются и рас-

тут вакансионные поры, а более подвижные межузельные атомы уходят на дальние стоки (краевые дислокации, границы зерен и др.), что приводит к заметному увеличению объема металла – радиационному распуханию.

Легирование хромоникелевых сталей Ti, Mo, Nb снижает их распухание. Высокохромистые ферритные и перлитные стали с меньшей растворимостью водорода характеризуются меньшей склонностью к распуханию.

Помимо изменения механических свойств (упрочнению и снижению пластичности) и вакансионного распухания, радиационное повреждение сталей приводит к появлению новых эффектов: радиационной ползучести, высоко- и низкотемпературному радиационному охрупчиванию (ВТРО и НТРО).

При облучении резко снижается коррозионная стойкость металлов и сплавов. Конструкционные реакторные материалы, подвергающиеся облучению, работают в контакте с водой и паром. Образующийся кислород окисляет металл, а водород его наводороживает и тем самым дополнительно охрупчивает. Аустенитные хромоникелевые стали во влажном паре подвержены межкристаллической коррозии и коррозионному растрескиванию.

Радиационная ползучесть сталей проявляется при температуре 300 – 500 °С, когда роль термической ползучести еще пренебрежимо мала. Один из возможных механизмов радиационной ползучести – механизм переползания, т.е. скольжения дислокаций. Установившаяся скорость радиационной ползучести пропорциональна приложенному напряжению и повреждающей дозе.

Одним из важнейших направлений повышения конкурентной способности действующих и разрабатываемых реакторов на быстрых нейтронах является достижение выгорания ~ 18 – 20% т.а. Одной из главных проблем является обеспечение радиационной стойкости материала оболочки при повышенных характеристиках жаропрочности.

Эта проблема решается при использовании нового класса феррито-мартенситных радиационно-стойких сталей, упрочненных частицами оксидов нанометрового размера (ДУО-сталь).

Разработанная технология получения ДУО-стали включает: получение гомогенных быстрозакаленных порошков со сферической и чешуйчатой формой методом центробежного распыления расплава, твердофазного легирования матричного материала нанодисперсными оксидами иттрия в высокоэнергетическом атриторе, компактирование порошков и термомеханическая обработка изделия для создания в матрице стали выделений оксидов иттрия нанометрового масштаба.

Электронно-микроскопические исследования стали ЭП450 ДУО показали, что сталь имеет ферритную структуру с вытянутыми областями вдоль направления экструзии, состоящими из крупных (30 – 50 мкм) и мелких (0,5 – 2 мкм) зерен. Оксиды иттрия расположены, в основном в теле зерна. Размер оксидов внутри зерен составляют 5 – 10 нм (рис. 7).

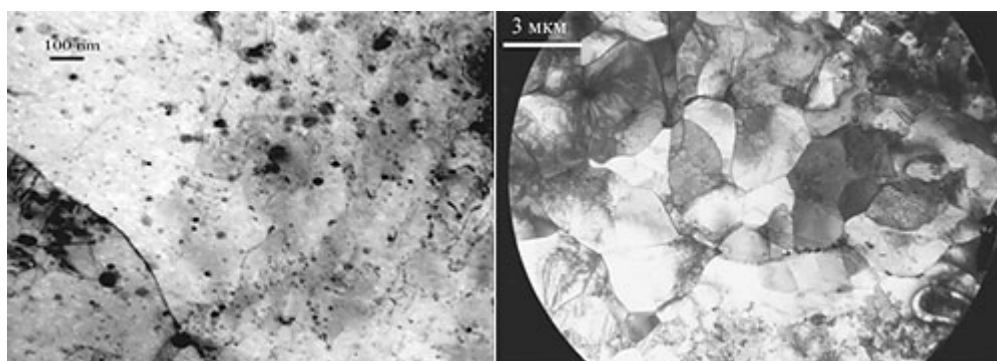


Рис. 7. Нано- и микро структура ДУО-стали.

Мировой энергетический вызов привел к необходимости разработки источников термоядерной энергии. «Энергетический вызов» возник в результате сочетания трех следующих факторов:

1. Человечество сейчас потребляет огромное количество энергии. В настоящее время потребление энергии в мире составляет около 15,7 тераватт (ТВт). Разделив эту величину на население планеты, мы получим примерно 2,4 кВт на человека. Однако потребление этой энергии по планете является очень неравномерным. Потребление равно 10,3 кВт в США, 6,3 кВт в Российской Федерации, 5,1 кВт в Великобритании и лишь 0,21 кВт в Бангладеш.

2. Развитие и расширение масштабов использования других источников энергии. По грубым оценкам, в настоящее время доля разных источников в общемировом производстве энергии составляет: ископаемое топливо – 80% , сжигание отходов и биомассы – 10% , атомные электростанции – 5%, гидроэлектростанции – 5%, другие источники (ветер, солнечные батареи, геотермальные и морские установки и т. д.) – 0,5%.

Приводимые цифры наглядно показывают, что альтернативные источники энергии пока практически неспособны принципиально заменить огромное количество получаемой из ископаемого топлива энергии (13 ТВт).

3. В настоящее время на АЭС в широких масштабах получают энергию, выделяющуюся при реакциях деления атомных ядер. Следует всячески поощрять создание и развитие таких станций, однако при этом необходимо учитывать, что запасы дешевого урана также могут быть полностью израсходованы в течение ближайших 50 лет. Перспективным представляется создание плутониевых бридгов на быстрых нейтронах, которые значительно эффективнее урановых реакторов и позволяют получать в 60 раз больше энергии.

Таким образом, энергия ядерного синтеза является совершенно реальной, и основной вопрос состоит в том, сможем ли мы создать достаточно надежные и экономически выгодные термоядерные установки. Процессами ядерного синтеза называются реакции слияния легких атомных ядер в более тяжелые с выделением некоторого количества энергии. Прежде всего, среди них следует отметить реакцию между двумя изотопами (дейтерий и тритий) распространенного водорода, в результате которой образуется гелий и выделяется нейтрон. Энергия распределяется между нейтроном и ядром гелия в пропорции 14,1 МэВ : 3,5 МэВ.

Кроме важных электроплазменных проблем создания опытного термоядерного реактора существенной является проблема материалов. Создание материалов для любой термоядерной установки является очень сложной задачей, поскольку они (особенно те, которые располагаются в непосредственной близости к плазменному шнуру) должны работать в течение многих лет при непре-

рывной бомбардировке интенсивным потоком ($\sim 2,5 \text{ МВт} \cdot \text{м}^{-2}$) нейтронов с энергией около 14 МэВ.

Облучение потоком высокоэнергетических нейтронов должно неизбежно приводить к смещению атомов в материале оболочки от своих средних положений в кристаллической решетке (в среднем каждый такой атом будет подвергаться смещению примерно 30 раз в течение года). Обычно смещенные атомы возвращаются в исходные положения за счет тепловых колебаний решетки, позволяющих таким атомам занимать свободные узлы решетки (вакансии), однако в сложных условиях свободные атомы и вакансии могут мигрировать по-разному. В этом случае отдельные атомы и вакансии будут скапливаться на границах кристаллических зёрен, что практически всегда приводит к «разбуханию» материала, повышению его хрупкости и общему снижению механической прочности.

Ранее считалось, что длительное нейтронное облучение без сильных повреждений могут выдерживать только специальные, экзотические материалы (например, композитная керамика на основе карбида кремния). Однако в 1990-х годах было обнаружено, что высокой стойкостью при этих условиях могут обладать также некоторые сорта стали, имеющие специфический тип кристаллической решетки (а именно – ОЦК структуру). С учетом далекой перспективы, необходимо продолжить разработку композитов из карбида кремния, способные выдерживать очень высокие температуры (возможно, выше 1000 °С), и это позволит значительно повысить термодинамическую эффективность установок.

Возникающие при реакции ядерного синтеза нейтроны инициируют ядерные реакции с образованием гелия в материалах конструкции, причем вероятность такого процесса в 100 раз выше вероятности смещения атомов из узлов кристаллической решетки под воздействием нейтронов деления, которые имеют существенно более низкую энергию. Поэтому проектировщики серьезно опасаются, что гелий будет накапливаться внутри конструкционных материалов, вызывая заметное ослабление их структуры. Кроме того, материалы для так называемой «облицовки плазмы» и дивертеры (устройства, используемые

для удаления примесей и гелиевой «золы», возникающей в плазме при слиянии ядер D и T) подвергаются дополнительным воздействиям потоков частиц плазмы и электромагнитного излучения. Мощность таких потоков является очень высокой ($500 \text{ кВт} \cdot \text{м}^{-2}$ и $10 \text{ кВт} \cdot \text{м}^{-2}$, соответственно), что создает серьезные трудности при отборе материалов. Для решения этой проблемы уже предложены некоторые методики, однако они должны быть развиты и проверены при испытаниях в рабочем режиме реактора.

Пока единственной возможностью обработки материалов потоками нейтронов с требуемыми характеристиками (плотность, распределение по энергии и интенсивность), соответствующими нейтронному излучению реактора, остаются создаваемые на основе ускорителей опытные установки. Условия испытаний и используемые приборы определяются требованиями программы IFMIF (International Fusion Materials Irradiation Facility), специально созданной для стандартизации результатов испытаний различных материалов, предназначенных для работы в условиях облучения, создаваемого при реакциях синтеза в термоядерных устройствах. Кроме того, при отборе и оценке материалов применяются методы математического моделирования и специальные эксперименты (например, с использованием нейтронов, возникающих при реакциях деления ядер или из других источников). Получить точные характеристики материалов не удастся даже при испытаниях на реакторе ITER после начала его работы. Во-первых, мощность нейтронного потока реактора ITER будет составлять лишь около 30% от номинальной мощности. Во-вторых, ITER будет представлять собой только экспериментальное термоядерное устройство.

IFMIF включает в себя два ускорителя (мощностью по 5 МВт), позволяющих ускорять дейтроны до энергии 40 МэВ. В установке два пучка направляются на мишень из лития, в результате чего возникают выбиваемые из дейтронов нейтроны, интенсивность и распределение которых близки к характеристикам, соответствующим условиям в термоядерном реакторе. Учитывая огромный потенциал термоядерных станций, можно считать оправданными все затраты на проекты развития.

2. ИОННОЕ ОБЛУЧЕНИЕ И СОСТОЯНИЯ ИМПЛАНТИРОВАННЫХ АТОМОВ В МЕТАЛЛАХ

Напомним, что эксперименты, использующие ядерно-физические методы регистрации СТВ для исследования радиационных повреждений можно разделить на три группы [2]. В первой группе (так называемые эксперименты «один к одному») исследуются СТВ и динамика колебаний возбужденного ядра либо примесного атома, либо введенного имплантацией. Во второй группе возбужденные или стабильные ядра примеси регистрируют изменения СТВ и динамики колебаний, происходящие около них при внешнем облучении легированного материала и его термомеханической обработке. В третьей группе исследуется влияние радиационных повреждений на электронную структуру и динамику решетки атомов.

Локальный характер информации определяет и высокую чувствительность методов СТВ, позволяющую работать с очень разбавленными сплавами. В случае ЯГР минимальное содержание радиоактивной примеси составляет $\sim 10^{-5}$, а имплантированной примеси $\sim 10^{14}$ ион/см³.

Структура радиационных повреждений в облучаемых металлах определяется видом и энергетическим спектром бомбардирующих частиц. В зависимости от их заряда, массы и энергии в металлах возникают смещенные атомы с энергиями от пороговой энергии образования пары Френкеля до некоторой максимальной. В свою очередь эти смещенные атомы вызывают новые смещения. Поскольку от энергии первично-выбитого атома (ПВА) зависит не только полное число смещений, но и тип радиационных дефектов, распределение атомов отдачи по энергиям является важной характеристикой первичных радиационных повреждений. Хорошо изучены спектры ПВА, возникающих в материалах при облучении электронами, нейтронами, легкими ионами ($A \leq 4$), а также тяжелыми ионами с энергиями меньше 1 МэВ/нуклон. Учет ядерных взаимодействий в случае облучения заряженными частицами приводит к существенному изменению спектров ПВА в высокоэнергетичной области, а их вклад в полное число радиационных дефектов в ряде случаев может превышать 50%.

Для исследования таких практически интересных явлений, как радиационная ползучесть, радиационное упрочнение и охрупчивание, наряду с пучками легких заряженных частиц все шире используются пучки тяжелых ионов с энергиями ~ 10 МэВ/нуклон.

В результате взаимодействия ионного пучка с поверхностью твердого тела одновременно протекают процессы отражения части налетающих ионов от поверхностных слоев и замедления остальной значительной части ионов в облучаемом веществе с последующим захватом или миграцией их к поверхности и в глубину мишени. При этом с поверхности мишени вылетают атомы (процессы распыления), происходит ее эрозия и изменения в морфологии, структуре и составе поверхностных слоев. Внедренные имплантированные ионы создают напряжения в имплантируемом слое, участвуют в процессах дефектообразования при своем движении, а если являются химически активными, то образуют новые соединения (рис. 8).

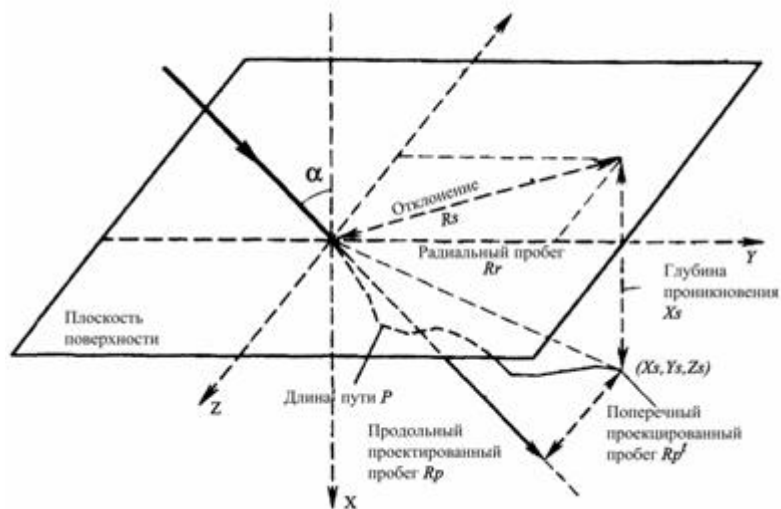


Рис. 8. Схематическое представление глубины проникновения, отклонения, радиального пробега, продольного и поперечного проекционных пробегов и длины пути

Для описания процесса проникновения налетающих частиц в твердое тело используются несколько параметров: длина пути (полная длина траектории), глубина проникновения (расстояние от поверхности до точки, в которой остановилась частица), отклонение (расстояние от точки входа в проекцию на плоскость, параллельную поверхности), радиальный пробег (расстояние между точками входа и остановки частиц), а также продольный и поперечный пробеги.

Распределение атомов отдачи по энергиям связано с дифференциальным сечением упругого рассеяния налетающей частицы с энергией E в системе центра масс следующим соотношением:

$$\frac{d\sigma}{dT} = \frac{4\pi}{\lambda E} \left(\frac{d\sigma}{d\Omega} \right)_{\text{ynp}} \quad (1)$$

где T – энергия атома отдачи, равная $\lambda E \sin^2 \theta / 2$, $\lambda = \frac{4M_1 M_2}{(M_1 + M_2)^2} \cdot M_1$,

θ – соответственно масса и угол рассеяния частицы, M_2 – масса ядра мишени.

Описание упругого рассеяния тяжелых ионов с энергиями выше кулоновского барьера реакции «ион + ядро мишени» обычно проводится в рамках оптической модели или квазиклассического приближения. Для наших задач, очевидно, достаточно точности квазиклассического приближения. Это приближение, как известно, учитывает искажение полем ядерных сил классических кулоновских траекторий рассеиваемых частиц при малых прицельных параметрах. В квазиклассическом приближении:

$$\begin{aligned} \left(\frac{d\sigma}{d\Omega} \right)_{\text{ynp}} / \left(\frac{d\sigma}{d\Omega} \right)_R &= 1 - P_{\text{abs}}, \\ P_{\text{abs}} &= \begin{cases} 0, & D \geq D_0 \\ 1 - \exp[(D - D_0) / \Delta], & D < D_0 \end{cases} \\ D &= 1/2 \cdot a \left(1 + \frac{1}{\sin \theta / 2} \right), \quad a = z_1 z_2 e^2 / 2E_{\text{cm}}, \\ D_0 &= d_0 (A_1^{1/3} - A_2^{1/3}). \end{aligned} \quad (2)$$

В этих формулах $\left(\frac{d\sigma}{d\Omega} \right)_R$ – резерфордское сечение рассеяния, E_{cm} – энергия иона в системе центра масс, A_1 , A_2 и z_1 , z_2 – соответственно массовые числа и атомные номера налетающих ионов и ядер мишени, d_0 и Δ – постоянные.

Подставляя в (1) и (2) выражение для резерфордского сечения рассеяния в системе центра масс и выражая угол рассеяния через энергию отдачи, получаем:

$$\frac{d\sigma}{dT} = \begin{cases} \left(\frac{d\sigma}{d\Omega} \right)_R, & T \leq T_c \\ \left(\frac{d\sigma}{d\Omega} \right)_R \cdot \exp[(1/2 \cdot a(1 + \frac{1}{\sqrt{T/\lambda E}}) - D_0) / \Delta], & T > T_c, \end{cases} \quad (3)$$

$$\text{где } \left(\frac{d\sigma}{d\Omega} \right)_R = \frac{\pi z_1^2 z_2^2 e^4 M_1}{M_2 E} \frac{dT}{T^2}.$$

Энергия отдачи T_c соответствует углу рассеяния Θ_c , определяемому из условия $D(\Theta)=D_0$. При расчетах в качестве Θ_c использовались значения углов рассеяния $\Theta_{1/4}$, при которых $\left(\frac{d\sigma}{d\Omega} \right)_{\text{упр}} / \left(\frac{d\sigma}{d\Omega} \right)_R = 1/4$. Постоянные d_0 и Δ выбирались таким образом, чтобы угловые зависимости сечений упругого рассеяния соответствовали экспериментальным данным по рассеянию ионов ^{12}C , ^{16}O , ^{20}Ne на алюминии, железе, никеле, являющихся в радиационном материаловедении модельными материалами

По определенным энергетическим спектрам ПВА рассчитывались значения повреждающих способностей ионов, или числа смещений/атом на единичный поток падающих ионов. Для случая, когда потери энергии ионов много меньше их начальной энергии E_0 ,

$$n_{dpa} = \int_{E_d}^{T_{\max}} \nu(T) \frac{d\sigma}{dT}(T, E_0) dT, \quad (4)$$

где $\nu(T)$ – каскадная функция, определяемая по модифицированной модели Кинчина-Пиза:

$$\nu(T) = \begin{cases} 0, & T < E_d, \\ 1, & E_d \leq T \leq 2.5E_d, \\ 0.8T_D / 2E_d, & T > 2.5E_d \end{cases} \quad (5)$$

Здесь E_d – эффективная пороговая энергия образования пары Френкеля, принимаемая в указанной модели равной 40 эВ, T_d – энергия иона, идущая на упругие соударения, приводящие к образованию смещений.

Рассчитанные значения повреждающих способностей ионов углерода, кислорода и неона по каналу упругого рассеяния в алюминии, железе и никеле, а также аналогичные характеристики для протонов, альфа-частиц и нейтронов,

полученные с учетом всех каналов взаимодействия этих частиц приведены в таблице 2.

Таблица 2. Повреждающие способности заряженных частиц и нейтронов

Частица	Энергия, МэВ	Материал мишени	$n_{\text{фра}}$, смещ./атом
^{12}C	124.5	Ni	$2 \cdot 10^{-13}$
^{16}O	81	Ni	$7.8 \cdot 10^{-19}$
^{16}O	80	Al	$2.9 \cdot 10^{-19}$
^{16}O	76	Fe	$7.4 \cdot 10^{-19}$
^{20}Ne	164	Ni	$8.3 \cdot 10^{-19}$
^{20}Ne	95	Fe	$9.9 \cdot 10^{-19}$
^{20}Ne	125	Al	$3.2 \cdot 10^{-19}$
^{20}Ne	151	Al	$2.6 \cdot 10^{-19}$
^2H	20	Ni	$4.53 \cdot 10^{-21}$
^4H	20	Ni	$4.94 \cdot 10^{-20}$
n	14	Ni	$2.49 \cdot 10^{-21}$

Соотношение между числом пар Френкеля, образованных в результате упругого рассеяния и ядерных реакций, может быть проиллюстрировано на рис. 9. Здесь представлены распределения смещений вдоль пробега ионов неона и аргона в слое алюминия толщиной 14 мкм с энергиями на входе в слой соответственно 150 и 58 МэВ. Это соответствует рассмотренному ранее случаю, когда ион ^{20}Ne является налетающей частицей, а ^{40}Ar – продуктом ядерной реакции. Значения $n_{\text{фра}}$ для ионов с энергиями, значительно превышающими кулоновский барьер, рассчитывались в предположении, что энергетический спектр ПВА определяется только резерфордовским рассеянием.

На рис. 10 приведен спектр ПВА, возникающий в алюминии при облучении ионами неона с энергией 7,5 МэВ/нуклон. На спектре выделены энергии отдачи, в которых образование смещенных атомов определяется различными процессами взаимодействия ионов с ядрами мишени: резерфордовским (I) и упругим ядерным рассеянием (II). На рисунке приведен также энергетический спектр испарительных остатков в реакции $\text{Ne} + \text{Al}$ при энергии ионов неона 6,9 МэВ/нуклон (III). Повреждающие способности ионов неона в данном случае по

каналу ядерных реакций, упругого ядерного и резерфордского рассеяния составляют соответственно $4 \cdot 10^{-21}$, $2,3 \cdot 10^{-21}$ и $2,6 \cdot 10^{-21}$ СНА.

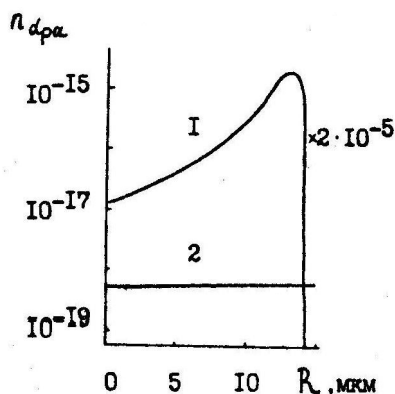


Рис. 9. Профили дефектообразования в алюминии, облучаемом ионами Ar (58 МэВ) – I, Ne (150 МэВ) – 2

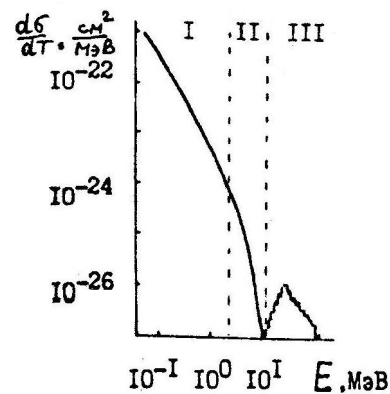


Рис. 10. Спектр ПВА в алюминии при облучении ионами Ne с $E=150$ МэВ

Отметим, что радиационные дефекты от продуктов ядерных реакций (ПЯР) образуются при передаче атомам решетки высоких значений (десятки МэВ) энергии, что увеличивает долю дефектов, возникающих на каскадах и субкаскадах атомных смещений. Такие дефекты, оказывают определяющее влияние на радиационно-стимулированное изменение механических свойств материалов. Следует учесть также, что при длительном облучении возможно накопление ПЯР, способных повлиять на изменение физико-химических свойств конструкционных сплавов.

Особенности структуры спектров ПВА, возникающих при облучении тяжелыми и легкими ионами, могут быть рассмотрены с помощью зависимости

$$P(T) = v(T) \frac{d\sigma}{dT} / \int_{E_d}^{T_{\max}} v(T) \frac{d\sigma}{dT} dT \quad (6)$$

Эти зависимости, представляющие плотность вероятности образования смещений ПВА с энергией T , приведены на рис. 11 для случая облучения никеля ионами углерода и неона с энергиями 124 и 164 МэВ, а также протонами с энергией 17 МэВ.

Основное отличие в характере зависимостей $P(T)$ для тяжелых ионов по сравнению с протонами наблюдается при высоких энергиях ПВА, образование которых определяется упругим ядерным рассеянием и ядерными реакциями.

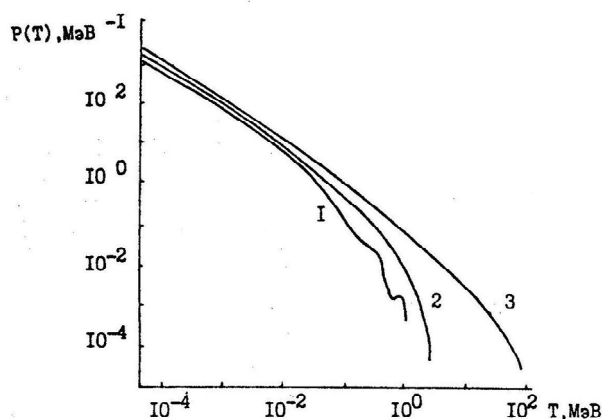


Рис. 11. Зависимость плотности вероятности образования дефектов ПВА с энергией T от энергии отдачи при облучении никеля протонами (17 МэВ) – 1, ионами ^{12}C (124 МэВ) – 2, ионами Ne (164 МэВ) – 3

Систематические исследования локальных окружений ядер ^{57}Fe , имплантированных в переходные и благородные металлы, были проведены ранее [2-12]. Например, ионы Fe^+ с энергией $E = 70$ кэВ имплантировались в мишени, находящиеся при комнатной температуре. Дозы составляли 10^{16} и $5 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$, что давало среднюю концентрацию железа соответственно 3...4 и 1,5 ат.%. Идентификация положений примеси производилась методом ЯГР с помощью регистрации конверсионных электронов, позволяющим производить изучение поверхностных слоев толщиной несколько сотен Å. Имплантированные атомы в основном представлены одиночными примесями замещения и парами. Их соотношение только для ОЦК-матриц металлов V, Cr, Nb, Mo и Ta описывается случайным распределением по узлам кристаллической решетки. В Cu, Ag, Al и Au количество одиночных примесей существенно меньше ожидаемого для хаотического распределения. Различие распределений в ГЦК- и ОЦК-решетках предположительно может быть связано с наличием в ГЦК-решетке достаточно больших для примеси Fe межузельных положений, которые она может занимать при имплантации и последующей диффузии, что способствует образованию комплексов точечных дефектов. В кубических матрицах Co, Ni, Rh, Pd, Ir, Pt, $\alpha\text{-Fe}$ и в металлах с гексагональной структурой (Ru, Re, Os) не наблюдалось спектральных линий, которые можно было бы отнести к парам. Это может быть вызвано либо малой вероятностью обра-

зования в этих металлах пар, либо близостью параметров СТВ одиночных примесей замещения и пар.

Электронная плотность на ядрах ^{57}Fe одиночных примесей совпала по величине с электронной плотностью на ядрах ^{57}Fe в соответствующих сплавах, полученными обычными металлургическими приемами. Таким образом, зависимость электронной плотности ядер ^{57}Fe от электронной структуры матриц сплавов может быть объяснена аналогичными причинами изменения атомного объема примеси и переносом заряда валентных s- и d-электронов [2]. Электронная плотность $|\psi(0)|^2$ на ядрах ^{57}Fe пар в большинстве случаев оказывается больше, чем для одиночных примесей, но в целом их зависимости от числа внешних электронов матрицы подобны. В случае пар перенос заряда выражен сильнее. Величина квадрупольного расщепления спектра пар сравнительно велика (0,6...0,9 мм/с), что вместе с $|\psi(0)|^2$ может быть использовано для расчета электронной плотности около пары.

В целом имеющиеся данные показывают, что при имплантации железа в различные матрицы (от Be до U) образуются стабильные твердые растворы, даже если содержание примеси значительно превышает предел растворимости ее в данном металле. Это можно объяснить чрезвычайно высокой скоростью закалки вследствие малого времени, требующегося для рассеяния энергии имплантируемого иона в каскаде столкновений.

Так, при имплантации железа в Al с помощью изотопного сепаратора ($E = 10...70$ кэВ, доза $10^{14}...2\cdot 10^{17}$ см $^{-2}$) промежуточные фазы системы Al-Fe обнаруживались в сплавах, содержащих в среднем более 20% Fe. Профиль распределения примеси по глубине приближенно был гауссовским. При имплантации в Ag ионов железа с $E = 85$ кэВ при комнатной температуре, когда максимальное содержание примеси на поверхности составляло 6 ат.%, около половины примесных атомов занимали положения замещения. Остальные внедренные атомы были представлены парами, а также входили в состав выделений различных размеров (суперпарамагнитных при комнатной температуре, а также ферромагнитных частиц $\alpha\text{-Fe}$, $\gamma\text{-Fe}$, окислов и сульфида Fe). В пересыщенных сплавах Cu-Fe, изготов-

ленных имплантацией, также имеются выделения γ -Fe (когерентные с решеткой Cu), выделения α -Fe и немагнитная при 300 К окись железа. Выделения α -Fe обычно появляются после продолжительного отжига или деформации.

При отжиге сплавов Ag-Fe в интервале 125...200 °С за счет неравновесных вакансий, образовавшихся в процессе имплантации, ускоряется образование скоплений атомов Fe, мелкие скопления переходят в выделения γ -Fe и уменьшается количество одиночных примесей. Можно предположить, что скопления примесей в сплавах Cu-Fe образуются в основном возле вакансий. Так, если при дозах, меньших $5 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$, величина $|\psi(0)|^2$ на ядрах ^{57}Fe одиночных примесей совпадает со значением $|\psi(0)|^2$ аналогичных положений в сплавах Cu-Fe, полученных сплавлением и закалкой, то при более высоких дозах величина $|\psi(0)|^2$ падает, что можно объяснить захватом вакансий примесями.

Влияние вакансий на процессы отжига наиболее проявляется только в сплавах Cu-Fe, что говорит о малой энергии связи вакансий с примесями Fe в Al и Ag. Например, оценка верхней границы энергии связи в Al, основанная на анализе параметров мессбауэровских спектров, дает величину 0,06 эВ для закаленных сплавов Al-Fe.

Исследование квадрупольных взаимодействий производилось методикой ВУК в Al, Ag, Cu, Pd, Pt, Ni (в последнем случае вместе с магнитным взаимодействием) на примесных ядрах ^{111}Cd . При изохронном отжиге облученных при 6 К быстрыми электронами ($E = 1 \dots 3 \text{ МэВ}$) сплавов Al- $^{111}\text{Jn}(^{111}\text{Cd})$ наблюдались ВУК, связываемые при 55 К с захватом примесью межузельных атомов, а выше 200 К – с двумя различными комплексами примесями с вакансиями, идентификация которых не проведена. Методикой зависящих от времени дифференциальных угловых корреляций исследовались явления отжига в сплавах Ag- $^{111}\text{Jn}(^{111}\text{Cd})$ и Cu- $^{111}\text{Jn}(^{111}\text{Cd})$. В первом случае образование ^{111}Jn происходит при ядерной реакции $^{109}\text{Ag}(\alpha, 2n)^{111}\text{Jn}$, при комнатной температуре и температуре жидкого азота. Обнаружено, по крайней мере, два частотных распределения ГЭП, зависящие от температуры отжига. Они вызваны преимущественно взаимодействием примесей с

дефектами собственного каскада при превращении К-захватом $^{111}\text{Jn} \rightarrow ^{111}\text{Cd}$, причем наблюдалось взаимодействие между каскадами с увеличением дозы.

После низкотемпературной имплантации ^{111}Jn в Cu и последующего отжига той же методикой было выявлено три группы локальных окружений примеси. Отжиг позволяет предположительно отнести одну из них к малым комплексам примеси с вакансиями, а другую – с вакансионными петлями. Комплексы примеси с дефектами наблюдались при регистрации углового распределения γ -лучей примесей ^{67}Ge , ^{69}Ge в Cu, возбужденных и имплантированных за счет явления отдачи реакцией ^7Li , αn или ^7Li , $3n$. В то же время имплантированные таким же образом ядра ^{67}Zn не ощущали возмущения углового распределения.

Примесь ^{111}Cd в Pd образовалась реакцией $^{108}\text{Pd}(\alpha, n)^{111}\text{Cd}$. Методикой зависящего от времени дифференциального возмущения углового распределения γ -лучей обнаружены два распределения ГЭП, по температурной зависимости которых произведена их возможная идентификация. Имплантированные в Ni ядра ^{111}Cd находились в двух различных локальных окружений. Присутствие вакансий существенно влияло на величину магнитного поля на ядрах примеси.

Для полного извлечения информации из подобных данных необходимо развитие теории ГЭП и магнитных полей на ядрах применительно к взаимодействию рассматриваемых примесей с межузельными атомами и вакансиями в конкретных металлах. Без такой теории идентификация локальных окружений примесей не всегда однозначна. В работе [2] проведено теоретическое рассмотрение зависящих от времени дифференциальных угловых корреляций и углового распределения γ -лучей в ГЦК- и ОЦК-решетках, когда окружение примеси стохастически изменяется за счет флуктуирующего ГЭП при вакансионных прыжках. Результаты расчетов позволяют объяснить наблюдаемое экспериментальное возмущение перемещающимися около примесями вакансиями, но не исключают других механизмов.

3. ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ПРИМЕСЕЙ Fe В aL, aG, cU ПРИ РАЗЛИЧНЫХ ДОЗАХ И ТЕМПЕРАТУРАХ

Детальные исследования взаимодействия примесных атомов Co с радиационными дефектами, создаваемыми быстрыми нейтронами ($E = 2,8$ МэВ) примерно при 100 К и быстрыми нейтронами ($E > 0,1$ МэВ) при 4,6 К в Al, Ag и Cu, были проведены методом ЯГР на ядрах ^{57}Co (точнее на дочерних ядрах ^{57}Fe) [12]. Облучение привело к появлению дополнительной («дефектной») линии, интенсивность которой увеличивалась с ростом дозы. Например, в Al для доз облучения электронами, равных $0,95 \cdot 10^{18}$; $1,37 \cdot 10^{18}$; $5,60 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-2}$, интенсивность составляла 17,2; 35 и 66,9% по сравнению с начальной интенсивностью основной линии, относящейся к примесям замещения. Эти цифры соответствуют относительному содержанию атомов примесей в новых локальных окружениях. Так как облучение быстрыми электронами производилось при температуре, лежащей выше стадии I изохронного отжига, то появившиеся новые положения примесей должны быть отнесены к комплексам примеси с межузельными атомами.

«Дефектная» линия в Al возникала и при облучении быстрыми нейтронами при 4,6 К, что указывает на высокую подвижность межузельных атомов при этой температуре. На рис. 12а представлены температурные зависимости фактора Дебая-Валера (ФДВ) для примеси ^{57}Co в Al и Ag в положении замещения и комплексе примесь–междоузлия. Они резко различны: для положений замещения зависимость от температуры слаба, а для комплексов примесь–междоузлие ФДВ резко уменьшается в узком температурном интервале $T = 10 \dots 30$ К. Сильно изменяется с температурой и среднеквадратичная скорость примесей в комплексе, в то время как для одиночных примесей аномального изменения $\langle x^2 \rangle$ с температурой не наблюдается.

Эти особенности колебаний примесей в «дефектных» положениях являются прямым экспериментальным доказательством существования смешанных гантелей, для которых теория предсказывает существование квазилокальных колебаний и переориентацию осей гантелей при диффузионных перескоках примеси в пределах октаэдрической «клетки», в которой локализована гантель (рис. 12б) [2].

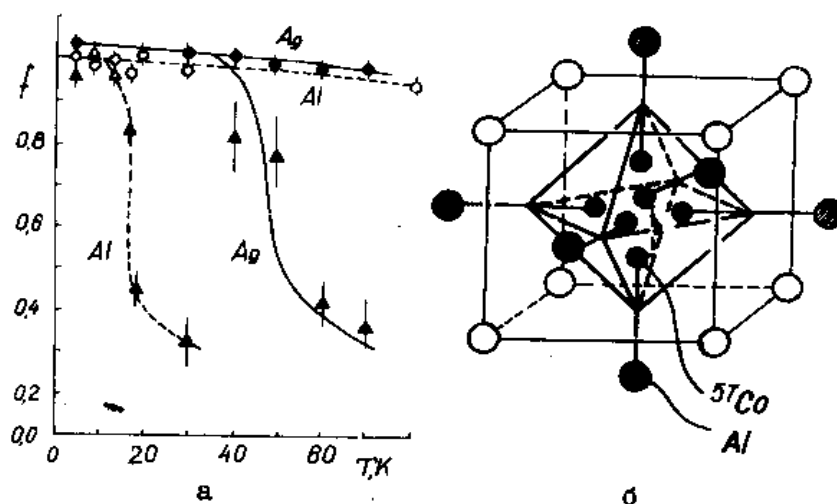


Рис. 12. Температурные зависимости f для положений замещения примеси ^{57}Co в смешанной гантели в матрицах Ag и Al . Облучение Al электронами с $E = 2,8 \text{ МэВ}$ при 100 К , доза $0,95 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-2}$. Облучение Ag нейтронами с $E = 0,1 \text{ МэВ}$ при $4,6 \text{ К}$, доза $1,7 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-2}$ (а); возможные положения атомов Co и Al при переориентации смешанной гантели симметрии $\langle 100 \rangle$ (б)

Широко распространено мнение, основанное на многих теоретических и экспериментальных работах, что смешанная гантель в ГЦК-металлах ориентирована в направлении $\langle 100 \rangle$. Но недавнее исследование методом внутреннего трения монокристаллических и поликристаллических текстурированных образцов разбавленных сплавов Al-Fe , облученных при $4,7 \text{ К}$ быстрыми электронами ($E = 3 \text{ МэВ}$), показало, что после отжига при 80 К в сплаве существует, по крайней мере, три различные конфигурации комплексов примесь–междоузлия, причем они не относятся к симметрии $\langle 100 \rangle$ [2]. Результаты машинного моделирования позволяют предположить, что при достаточно малом размере примеси возможно отклонение оси смешанной гантели от направления $\langle 100 \rangle$ в направлении $\langle 111 \rangle$ [2].

С помощью метода ЯГР в дальнейшем желательно получить однозначный вывод об ориентации смешанных гантелей, поскольку этому не уделялось должного внимания. Конкретизация ориентации смешанных гантелей может быть произведена при изучении асимметрии ФДВ и диффузионного уширения линии относительно кристаллографических осей, а также асимметрии квадрупольного расщепления монокристаллических или текстурированных образцов.

С этими процессами связаны проблемы кластерообразования и механизмы взаимодействия комплексов примесь–междоузлие. Использование величин ос-

таточного электросопротивления облученных образцов и площади «дефектной» линии при различных дозах облучения и температурах отжига позволяет определить распределение числа захваченных примесью межузельных атомов.

При облучении быстрыми электронами до доз $5,6 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-2}$ удовлетворительным оказывается описание распределения захваченных атомов распределением Пуассона. Кластерообразование и формирование комплексов примесь-междуузлие более выражено при нейтронном облучении (рис. 13). Так, в сплаве $\text{Al-}^{57}\text{Co}$ смешанные гантели появляются только при 33 К, а до этого примеси находятся в кластерах, содержащих более одного межузельного атома. В интервале 33...45 К, относящемся к подстадии отжига IЕ, продолжается интенсивный захват подвижных межузельных атомов примесями, видимо, находящихся вне каскадов столкновений. Число примесей, захвативших более одного межузельного атома, почти не изменяется на стадии I, что говорит о неизменности до 50 К числа кластеров.

На стадии II число кластеров растет, а количество гантелей уменьшается, что можно объяснить захватом гантелями мигрирующих дивакансий (если привлечь результаты опытов по упругому последствию облученного электронами Al и отжигу деформированного Al). Так, как количество примесей в кластерах на стадии II возрастает на 25%, а число связанных в гантелях примесей падает на 15%, тот разницу в 10% можно отнести к захвату мигрирующих межузельных кластеров еще свободными примесями (в основном находящимися вне каскадов столкновений).

Но прирост в 10% кластеров существенно меньше ожидаемого, если исходить из имеющихся свободных примесей и примесей, связанных в гантелях. Это говорит о преимущественном захвате мелких кластеров гантелями в силу их большего радиуса сил притяжения. К тому же гантели, образовавшиеся в конце стадии I, находятся по соседству с микрообъемом каскада столкновений и поэтому вероятность захвата мелких кластеров, мигрирующих из этого микрообъема, для них больше, чем для более удаленных гантелей. При переходе в стадию III наблюдается быстрое исчезновение гантелей и кластеров, что может быть связано с

рекомбинацией захваченных межузельных атомов со свободными подвижными вакансиями.

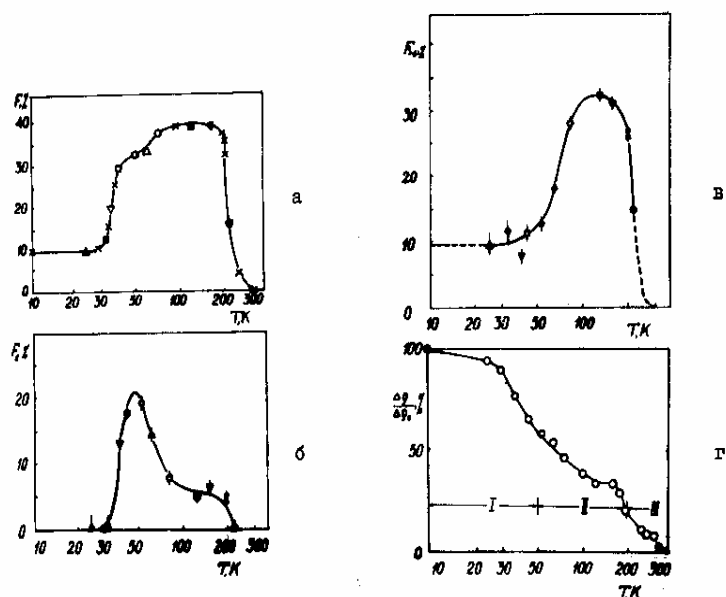


Рис. 13. Изменение с температурой отжига относительного количества (в %): атомов примеси, захвативших междоузлия (а); в том числе: смешанных гантелей F_1 (б) и комплексов, содержащих более одного межузельного атома (в); электросопротивления (г). Сплав $\text{Al-}^{57}\text{Co}$ облучался нейтронами с $E > 0,1 \text{ МэВ}$ при 4,6 К, доза $0,7 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-2}$

Энергии диссоциации смешанных гантелей, определяемые из данных по отжигу, для $\text{Al-}^{57}\text{Co}$ и $\text{Ag-}^{57}\text{Co}$ равны соответственно 0,56 и $(0,33 \pm 0,05) \text{ эВ}$ (в Cu смешанные гантели не образуются). Если в сплаве $\text{Al-}^{57}\text{Co}$ исчезновение гантелей из-за очень большой величины энергии связи происходит путем аннигиляции межузельных атомов гантели с подвижными вакансиями, то в сплаве $\text{Ag-}^{57}\text{Co}$ исчезновение «дефектной» линии на стадии III связано с освобождением межузельных атомов в гантелях и последующей аннигиляции их с вакансиями. Энергии активации переориентации гантелей, определенные из температурных зависимостей ФДВ, равны соответственно $(0,017 \pm 0,005)$ и $(0,050 \pm 0,003) \text{ эВ}$.

Модель динамики колебаний смешанных гантелей и более сложных комплексов [10] предсказывает увеличение энергии диссоциации гантели и спад энергии активации переориентации с уменьшением размеров примеси. Это предсказание качественно выполняется для рассмотренных сплавов Co с Al, Ag,

Си. На определяющую роль размерного фактора при образовании смешанных гантелей в ГЦК-металлах указывают и данные других экспериментов [12–17]. Но в целом сравнение теории с экспериментом в этом направлении проводится на качественном уровне и совершенно не учитывает изменения атомных объемов примеси и матрицы в гантели, упругих напряжений около этого комплекса и перераспределения электронной плотности. Поэтому пока не использованными остаются полученные в опыте данные об электронной плотности на ядрах примеси в гантели и ГЭП. Не выяснены роль электронной структуры примеси и матрицы, влияние концентрации примеси, образующей гантель, и других примесей.

В настоящее время экспериментально убедительно показана определяющая роль гантелей, образующихся при облучении, например, в чистой меди, на модуль сдвига [2]. В сплаве, даже разбавленном, ситуация является более сложной. Поэтому для получения сведений об относительной роли всех перечисленных факторов в существовании смешанных гантелей их на механические свойства сплавов целесообразно вместе с измерением упругих постоянных в зависимости от дозы и температуры расширить круг исследуемых сплавов ГЦК-металлов с добавками ^{57}Co другими сплавами на основе Au, Pt, Pd.

Примеси больших размеров также могут образовывать смешанные гантели, правда, с меньшей энергией связи. Поэтому параллельно с исследованием гантелей с участием примесей Co желательно проведение подобной работы на примесных ядрах ^{119}Sn . Отсутствуют сведения о существовании смешанных гантелей в облученном $\gamma\text{-Fe}$, несмотря на практическую важность аустенитных хромоникелевых сталей, содержащих межузельные атомы B, C, N.

Нет также данных об образовании смешанных гантелей в металлах с ОЦК- и ГЦК-структурой (простые гантели были обнаружены в Mo и $\alpha\text{-Fe}$ с ОЦК-структурой и в Zn с ГПУ-структурой [2]), в том числе в практически важных металлах $\alpha\text{-Fe}$, Mo, V, α - и $\beta\text{-Zr}$.

4. ЭЛЕКТРОННАЯ СТРУКТУРА МЕТАЛЛОВ И ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ПРИМЕСЕЙ С РАДИАЦИОННЫМИ ДЕФЕКТАМИ В α -Fe

Работы по радиационным повреждениям в α -Fe в основном связаны с изучением состояний имплантированных атомов.

Как и в ГЦК-металлах, месторасположение имплантированных в α -Fe атомов зависит от соотношения атомных объемов примеси и матрицы, температуры мишени, энергии ионов и дозы. Так, имплантированные при температуре меньше 15 К сравнительно небольшие ионы теллура, как показали мессбауэровские измерения на ядрах ^{129}Te , в основном, занимают положения замещения, и их ближайшее окружение не изменяется, начиная со стадии I и кончая стадией III отжига. Имплантированные в α -Fe крупные ионы Xe являются эффективными ловушками вакансий. При этом если имплантация производилась при комнатной температуре, относительное количество примесей в положениях замещения по данным методики ЯГР уменьшается с увеличением дозы от 90 при дозе $1 \cdot 10^{11} \text{ см}^{-2}$ до 40% при дозе $3,5 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$.

Сравнительно подробно изучены состояния имплантированных редкоземельных (РЗМ) атомов методами ВУК, ОЯ и ЯГР. При использовании для имплантации изотопного сепаратора в большинстве случаев РЗМ-примеси (^{137}Ce , ^{142}Pr , ^{148}Nd , ^{147}Nd , ^{150}Sm , ^{151}Eu , ^{151}Gd , ^{160}Tb , ^{161}Dy , ^{166}Er , ^{169}Tm) занимают положения, которые можно грубо разделить на две группы. Результаты отжига, а также имеющиеся в литературе данные о СТВ РЗМ-примеси в α -Fe, введенной туда обычными металлургическими приемами, позволяют идентифицировать одно из положений как одиночную примесь замещения. Ее относительное количество составляет 36...60% общего количества имплантированных атомов. Примеси Nd, Sm, Tm могут почти полностью занимать положения замещения. Вторая группа положений относится к комплексам примесей с вакансиями, выделениями интерметаллидов и окислов.

При облучении в реакторе при 4,6 К разбавленных сплавов на основе α -Fe, содержащих 0,6 ат.% Os или 0,4 ат.% Pt, за счет активации ядер примеси тепло-

выми нейтронами происходило образование возбужденных мессбауэровских ядер ^{193}Jr и ^{197}Au . Эти ядра служили зондами, свидетельствующими об изменениях своего локального окружения, вызванных радиационными повреждениями при последующем облучении сплавов быстрыми нейтронами. Эти повреждения уменьшали среднее магнитное поле на ядрах примесей примерно на 2% при одновременном увеличении ширины спектральных линий на 30%. Данные изохронного отжига показывают, что наиболее существенные изменения параметров СТВ происходят в интервале температур 90...140 К, когда наблюдается коррелированная рекомбинация вакансий и межузельных атомов, близких к примеси. Эти результаты, как и определенные энергии активации ($0,38 \pm 0,05$ эВ) для реакции первого порядка и ($0,33 \pm 0,05$ эВ) для реакции второго порядка согласуются с оценками, полученными на основе математического моделирования радиационных повреждений в $\alpha\text{-Fe}$.

Важной особенностью сплавов на основе $\alpha\text{-Fe}$ является возможность экспериментального изучения последствий облучения на ядрах матрицы с помощью методов ЯГР и ЯМР. Интерпретации полученных экспериментальных данных благоприятствует наличие в настоящее время большого теоретического и экспериментального материала о перераспределении электронной зарядовой и спиновой плотностей в сплавах на основе $\alpha\text{-Fe}$ и динамике колебаний атомов $\alpha\text{-Fe}$. К сожалению, эта возможность пока используется недостаточно. Исследование с помощью метода ЯГР возмущений в матрице $\alpha\text{-Fe}$, вызванных облучением ионами гелия и азота ($E = 50$ кэВ), выявило появление новых локальных окружений атомов железа, а также возможное изменение их среднеквадратичных смещений.

Влияние электронной структуры на физико-механические свойства твердых тел, в частности, на сегрегацию примесей в сплавах, процессы охрупчивания, выделение и рост частиц второй фазы, выделение фаз на границах зерен изучено недостаточно. Актуальной задачей является также применение методов исследования электронной структуры металлов и сплавов для анализа этих

процессов и влияния электронных состояний на структуру и свойства межзеренных и межфазных границ, особенно в условиях радиационного воздействия.

Существенное влияние электронные свойства металлов и сплавов оказывают на формирование границ зерен и их свойства, например, на сегрегацию примесей на границах и на поверхности [18]. В работе [16] проанализировано влияние возможности усиления ковалентных связей между атомами переходного металла и сегрегирующими атомами металлоидов в сплаве за счет ослабления связей типа металл–металл, что и вызывает охрупчивание. Подобная ситуация наблюдается, например, в соединении NiAl, где согласно [16] основная компонента межатомной связи – это ковалентная связь между d-состояниями никеля и p-состояниями алюминия. При этом, в NiAl связь атомов Ni друг с другом ослаблена, по сравнению с чистым Ni, за счет увеличения расстояния между атомами Ni.

Как известно, в большинстве металлических систем наибольшая прочность достигается для плоскостей наиболее плотной упаковки, в которых наблюдается максимальное перекрытие внешних электронных оболочек атомов [5]. При этом минимальному расстоянию между атомами в направлении плотной упаковки ($\langle 110 \rangle$ ГЦК, $\langle 111 \rangle$ ОЦК, $\langle 1120 \rangle$ ГПУ) соответствуют:

- ◆ максимальная энергия связи;
- ◆ сохранение направлений плотной упаковки при пластической деформации и полиморфных превращениях;
- ◆ минимум металлических радиусов (длины металлической связи);
- ◆ максимальные модули упругости в монокристаллах.

Основные результаты по данной проблеме получены в теоретических исследованиях, расчете и моделировании электронной структуры границ зерен. Так, при моделировании структуры границ зерен в α -Fe обнаружено локальное ослабление связей Fe-Fe вблизи сегрегирующих по границам атомов фосфора, обусловленное сильным ковалентным расщеплением гибридизированных pd -орбиталей. Авторы работы [6] пришли к выводу, что зернограничное охрупчивание в α -Fe с добавками В и Р обусловлено ковалентной компонентой взаимодействия металл-

металлоид, как и в случае сплавов Ir . Практическое применение разработанные методы теоретического анализа сплавов с микродобавками нашли при создании сталей типа HSLA [18]. Этот класс сталей базируется на принципе низкого уровня выбранных легирующих компонент и демонстрирует эксплуатационные характеристики после оптимизированной термомеханической обработки. При оптимальном режиме горячей деформации достигается формирование и стабилизация мелкозернистого аустенита и игольчатого феррита, упрочненных выделениями карбонитридных фаз, сдерживающих движение границ зерен аустенита. Физические причины сегрегации примесей изложены в модели формирования сплавов Мидеми [9]. Следует отметить, что более стабильная конфигурация, например $\gamma\text{-Fe}$, характеризуется более низкой плотностью состояний на уровне Ферми и более высокой s-электронной плотностью в области ядра железа по сравнению с $\alpha\text{-Fe}$. При этом теплота растворения примеси (например, C) в менее стабильной конфигурации $\alpha\text{-Fe}$ ниже, что вызывает энергетически выгодную сегрегацию примеси из зерна аустенита к границе. По данным [4] эффект сегрегации примеси к границе без перестройки ее атомной структуры ограничен в количественном отношении при достижении локального содержания примеси на границе 30%. После этого происходит атомная перестройка структуры границы. Это сопровождается выделением фаз по границам.

Рассмотрим процессы переноса заряда в 3d-металлах металлах и влияние электронной структуры на радиационное охрупчивание этих металлов.

Электронную структуру атомов металлических матриц и атомов примесей, сегрегирующих на границах и свободной поверхности целесообразно изучать с применением ядерного гамма-резонанса (ЯГР). Получаемая посредством ЯГР информация специфична тем, что она характеризует локальные свойства, поскольку сведения дает система ядер, взаимодействующая с окружающей их электронной плотностью. Параметром, связанным с электронной плотностью является изомерный сдвиг спектра отдельной фазы. Электронная структура в сплавах характеризуется энергетическим сдвигом мессбауэровских спектров отдельных фаз (поло-

жение спектра на скоростной шкале) и определяется в основном ее изомерным (химическим) сдвигом [10]:

$$\delta = 4\pi Z e^2 S(z) \Delta R [|\psi_a(0)|^2 - |\psi_s(0)|^2] / 5 R . \quad (7)$$

Здесь Z – заряд ядра; e – заряд электрона; $S(z)$ – релятивистский множитель, зависящий от Z ; $|\psi_a(0)|^2$ и $|\psi_s(0)|^2$ – электронная зарядовая плотность на резонансных ядрах поглотителя и источника соответственно; R – зарядовый радиус ядра, а ΔR – изменение R при переходе ядра из возбужденного состояния в основное. Множитель перед квадратными скобками связан (кроме члена $S(Z)$) только с ядерными характеристиками.

В таблице приведены скорректированные на изменение атомного объема в различных матрицах 3d-металлов значения изомерного сдвига на ядрах Fe^{57} [19]. Приведены и расчетные значения относительной доли «внеословных» d-электронов (n_d/n_{s+p+d}), находящихся за пределами сферы, вписанной в ячейку Вигнера-Зейтца (по отношению к суммарному вкладу s-, p-, d-электронов внутри этой сферы взятому в [20]).

Таблица 3. Значения скорректированного изомерного сдвига на ядрах Fe^{57} и доли «внеословных» электронов для 3d-металлов

Элемент	N_{s+d}	Изомерный сдвиг, δ , мм/с	(n_d/n_{s+p+d}) , отн.ед.
Sc	3	–0,64(1)	
Ti	4	–0,60(1)	0,34
V	5	–0,32(1)	0,28
Cr	6	–0,18(1)	0,229
Mn	7	–0,28(1)	0,16
Fe	8	0,00(1)	0,137
Co	9	+0,05(1)	0,087
Ni	10	+0,11(1)	0,069
Cu	11	+0,22(1)	0,058

Для ядер-зондов Fe^{57} увеличение изомерного сдвига в сторону положительных значений соответствует уменьшению s-электронной плотности при увеличении общего числа электронов, т.е. при движении по 3d-ряду слева направо.

С другой стороны значения представленные в колонке 4 таблицы доли «внеостовных» электронов свидетельствуют об имеющейся корреляции между уменьшением s-электронной плотности на ядрах-зондах и уменьшением доли «внеостовных» электронов. Это свидетельствует как о переносе заряда, так и о возможном увеличении степени ковалентности связи между атомами в переходных металлах при увеличении доли «внеостовных» d-электронов. Увеличение доли «внеостовных» электронов симбатно увеличению s-электронной плотности на ядрах-зондах за счет уменьшения экранировки ее d-электронами.

Приведенные результаты можно переформулировать в терминах параметра СВАСК – статистического веса атомных стабильных конфигураций – предложенного Самсоновым для оценки относительной стабильности электронных s-конфигураций в металле. СВАСК определяется количеством локализованных s-электронов в металле. При этом предполагается, что валентные электроны в переходных металлах разделены на коллективизированную и частично локализованную системы. СВАСК сильно меняется от 7% (Си) до 94% (V). Учитывая большой и давний интерес к вопросу связи электронной структуры с пластичностью и прочностью металлов, была сделана попытка связать радиационное охрупчивание и СВАСК. Для этого, плоские образцы для механических испытаний из V, Cr, Ni, Fe, Cu, Zr были облучены высокоэнергетическими электронами ($E = 225 \text{ МэВ}$) до флюенса 0,1 с.н.а при температуре 370 °С. Механические испытания проводились при комнатной температуре со скоростью растяжения 2 мм/мин. Как видно из результатов, представленных на рис. 14, степень низкотемпературного радиационного охрупчивания материалов (определяемая как относительное изменение равномерного удлинения в результате облучения – S) увеличивается с увеличением СВАСК, т.е. с увеличением количества локализованных электронов в металле (электронов, которые могут участвовать в ковалентных направленных связях).

Стабильность твердых растворов при имплантации, даже если содержание примеси значительно превышает предел растворимости ее в данном металле, как указывалось, можно объяснить чрезвычайно высокой скоростью закалки. При дозах, меньших $5 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$, величина $|\psi(0)|^2$ на ядрах ^{57}Fe одиночных примесей совпадает со значением $|\psi(0)|^2$ аналогичных положений в сплавах Cu-Fe, полученных сплавлением и закалкой, то при более высоких дозах величина $|\psi(0)|^2$ падает.

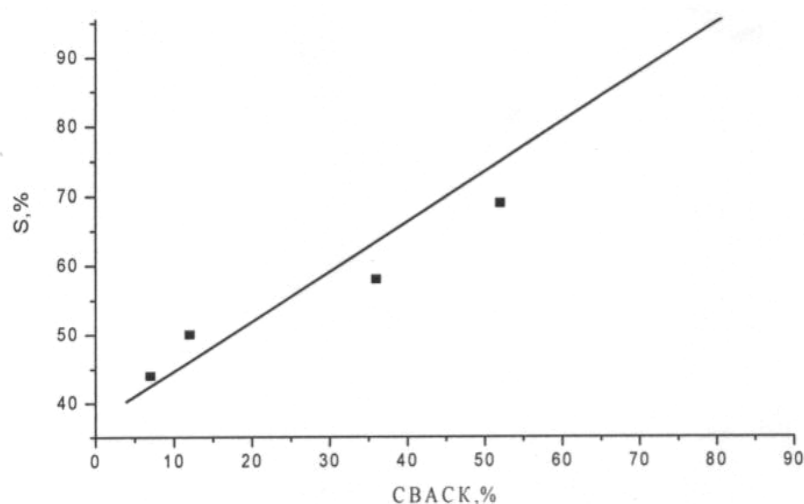


Рис. 14. Зависимость величины радиационного охрупчивания (S , %) от параметра СВАСК (слева направо) – медь, никель, железо, цирконий, хром

Рассмотрим характеристики спектров поглощения металлических Au, Sn, и α -Fe. Переход $1/2^+ \rightarrow 3/2^+$ из первого возбужденного состояния ядра ^{197}Au в основное состояние путем испускания γ -кванта с энергией 77,3 кэВ используется для мессбауэровского исследования материалов, содержащих золото. Сравнительно большая энергия резонансных γ -квантов и соответственно значительная энергия отдачи приводят к малой вероятности безотдачного излучения, а отсюда к необходимости производить измерения, как правило, при температуре жидкого гелия, при которой величина фактора Дебая-Валлера $f = 0,189$. Кроме того, естественная ширина резонансной линии поглощения довольно велика ($\Gamma = 2,535 \cdot 10^{-7}$ эВ или 0,983 мм/с), а период полураспада мал (около 18 ч), что не благоприятствует широкому развитию экспериментальных работ на ядрах ^{197}Au .

На ядрах ^{197}Au в металлическом золоте нет ГЭП, поскольку кристаллическая решетка золота гранецентрированная кубическая (ГЦК). Поэтому спектр погло-

щения металлического золота представлен одиночной линией. Изменение ядерного зарядового радиуса при переходе ядра ^{197}Au из возбужденного в основное состояние $\Delta R/R > 0$ [8]. В общем случае изомерный сдвиг в металлах и сплавах является суммой двух вкладов:

$$\delta = \delta_{\text{ост}} + \delta_{\text{зон}}, \quad (8)$$

где $\delta_{\text{ост}}$ – вклад s-электронов ионного остова, а $\delta_{\text{зон}}$ – вклад зоны проводимости. Если пренебречь изменением первого члена при изменении состава сплава, то относительное по сравнению с чистым металлом положение спектра сплава можно связать с зоной проводимости.

Зонный вклад $\delta_{\text{зон}}$ отличается от вклада δ валентных электронов свободного атома. Это вызвано, во-первых, эффектом объемной перенормировки волновых функций валентных электронов, приводящим к возрастанию электронной плотности на ядре в металлах по сравнению со свободными атомами (в металлах валентные электроны занимают меньший объем). Во-вторых, свободные электроны, как правило, дают меньшую зарядовую плотность на ядре по сравнению с валентными электронами свободного атома. Заметное влияние на величину зонного вклада может оказывать s-d-гибридизация. В целом противоположное действие на величину $\delta_{\text{зон}}$ процессов объемной перенормировки и зонных эффектов может приводить к значениям δ металлического состояния, по порядку величины близким к δ свободных атомов для благородных и переходных элементов, включая золото.

Содержание мессбауэровского изотопа ^{119}Sn в естественной смеси изотопов составляет 8,58%. Заметно меньшая по сравнению с ядрами ^{197}Au энергия γ -перехода (23,8 кэВ) позволяет проводить измерения не только в области низких температур, но и при комнатной и более высоких температурах, а более узкая линия ($\Gamma = 2,466 \cdot 10^{-8}$ эВ или 0,34 мм/с) – наблюдать более тонкие эффекты, чем в случае резонанса на ядрах ^{197}Au . Ионный остов олова заканчивается оболочкой $4d^{10}$, а валентные электроны свободного атома описываются конфигурацией $5s^2 5p^2$.

Расчеты вкладов в электронную плотность на ядре ^{119}Sn от электронных оболочек свободного атома показали, что нет заметного влияния валентного состояния атома олова на вклад ионного остова. Исключение составляет электронная конфигурация, соответствующая полностью ионизированному свободному атому ($4d^{10}$). Изомерный сдвиг в оловосодержащих сплавах будет функцией только состояний 5s-валентных электронов, слегка экранированных от ядра 5p-электронами. Как и в свободном атоме олова, вклад электронных оболочек ионного остова в величину δ практически не зависит от конфигурации валентных электронов также для свободных атомов Sb, Te, J и Xe [2].

Зарядовая плотность на ядрах в чистых металлах и сплавах металлов с sp-валентными электронами, связанная с перераспределением валентных электронов в твердом теле, определяется выражением (в приближении псевдопотенциала в первом порядке теории возмущений) [8]:

$$P_{\text{зон}}(0) = \sum_k |\psi_k(0)|^2 = Z \cdot [b_{\text{cp}}^2 - \sum_g' \text{Re}(V_g)] \cdot J(k_F, g) / (V - \Omega_{\text{орт}}). \quad (9)$$

Здесь Z – число валентных электронов мессбауэровского атома; V – атомный объем; $\Omega_{\text{орт}}$ – объем дырки ортогонализации (часть атомного объема, в которой вероятность нахождения электрона проводимости равна нулю); b_{cp} – среднее по поверхности Ферми значение функции b , описывающей «проникновение» электронов проводимости в область ядра. Штрих в сумме по векторам обратной решетки g означает исключение члена для $g = 0$; $\text{Re}(V_g)$ – действительная часть псевдопотенциала (в данном случае) олова V_g ; $J(k_F, g)$ – характеристическая, в основном отрицательная функция g , монотонно приближающаяся к нулю с увеличением g .

Наибольший вклад в $J(k_F, g)$ дают состояния, далекие от границ зоны Бриллюэна. Поэтому $P_{\text{зон}}(0)$ является суммой двух членов, первый из которых определяется средней электронной плотностью на ядре, создаваемой зоной проводимости, а второй связан с особенностями зонной структуры. Расчет $P_{\text{зон}}(0)$ для $\beta\text{-Sn}$ [10] показал, что первый член является определяющим, а второй составляет около 15% всей величины $P_{\text{зон}}(0)$. Из (9) следует, что $P_{\text{зон}}$ должна зависеть от T из-за изменения постоянных решетки. Кроме того, должна существовать другая причина

температурной зависимости $P_{\text{зон}}$, связанная с перераспределением электронной плотности на ядрах из-за возбуждения электронов фононами. Так, в интервале температур 77 – 450 К изомерный сдвиг δ для β -Sn линейно зависит от T . Разность электронных плотностей на ядрах ^{119}Sn в β -Sn и SnO_2 согласно [2] соответствует $(10,9 \pm 1,8) a_0^{-3}$, где a_0 – боровский радиус, а $\Delta R/R = (1,84 + 0,37) \cdot 10^{-4}$.

Из-за тетрагональности кристаллической структуры β -Sn на ядрах ^{119}Sn существует ГЭП. В металлах с некубической кристаллической структурой ГЭП образуется системой положительно заряженных ионов и анизотропным в пространстве распределением электронов проводимости. Первый член ГЭП в металлах рассчитывается так же, как и в химических соединениях [2]. Сопоставление, рассчитанного ионного вклада в ГЭП на ядрах (на основе модели точечных зарядов) с вкладом в ГЭП электронов проводимости и определенного, как разность $eq - eq_{\text{реш}}$ $\cdot (1 - \gamma_\infty)$, где eq – экспериментально измеренный при комнатной температуре ГЭП, показало, что имеется зависимость вклада электронов проводимости в ГЭП от фактора антиэкранирования.

В преобладающем большинстве случаев вклад в ГЭП электронов проводимости противоположен по знаку вкладу точечных зарядов ионов. ГЭП на ядрах атомов в некубических металлах представлен эмпирическим выражением:

$$eq = eq_{\text{реш}} (1 - \gamma_\infty) (1 - D) + \langle eq \rangle, \quad (10)$$

где $D \approx 3$, а $\langle eq \rangle$ учитывает индивидуальные особенности металла и примеси. Пространственное распределение электронного заряда в остове собственного атома оказывает сильное влияние на распределение электронов проводимости. В расчетах ГЭП на ядрах в металлах и сплавах необходим самосогласованный учет вкладов от окружающих ядро ионов, электронов проводимости и электронов собственного ионного остова.

Спектр поглощения β -Sn представлен одиночной линией, уширенной вследствие квадрупольного взаимодействия. Величина квадрупольного расщепления ΔE_Q находится в пределах 0,18 – 0,32 мм/с и не зависит от T . Вероятность эффекта Мессбауэра β -Sn анизотропна относительно кристаллографических осей, с пони-

жением температуры анизотропия убывает. Отношения вероятностей f поглотителей β -Sn, измеренных вдоль оси c и вдоль оси a монокристалла при 4,5; 77 и 290 К, соответственно равны $1,055 \pm 0,015$; $0,915 \pm 0,015$ и $0,655 \pm 0,015$, при этом абсолютные значения f вдоль оси c равны соответственно $0,74 \pm 0,01$; $0,43 \pm 0,01$ и $0,034 \pm 0,002$. При 77 К анизотропия очень мала, а при 40 К знак анизотропии меняется [10]. Такой характер динамики колебаний атомов в β -Sn связывается с перекрытием акустических и оптических ветвей колебаний. Расчет фактора Дебая-Валера, учитывающий особенности фононного спектра β -Sn, дал температурную зависимость, ход которой в интервале температур ниже 250 К совпал с экспериментальной. При более высоких температурах начинает сказываться высокотемпературный ангармонизм [10]. Величины f для массивного β -Sn, усредненные по кристаллографическим направлениям, определены с большой точностью для широкого диапазона температур. Так, при 4,2; 78 и 300 К они соответственно равны $0,720 \pm 0,010$, $0,45 \pm 0,010$ и $0,039$. Измельчение β -Sn, приводит к уменьшению f в интервале размеров частиц $(1550 - 250) \cdot 10^{-10}$ м и более сильной зависимости f от температуры по сравнению с массивным материалом. Величина f мелкодисперсного порошка β -Sn также зависит от метода получения порошка, определяющего структуру поверхности и наличие окислов, а также от взаимодействия частиц друг с другом и наполнителем.

Почти во всей области существования α -фазы чистого железа сдвиг δE увеличивается с температурой практически линейно, начиная с самых низких температур и кончая 1400 К. В области T_c наблюдается скачкообразное изменение δE . То же наблюдается и при температуре $T_a \rightarrow \gamma$ превращения (о.ц.к. \rightarrow г.ц.к.).

Температурные зависимости вероятности эффекта f и сдвига δE хорошо описываются в интервале температур 78 – 239 К дебаевской и эйнштейновской моделями. В первом случае температура Эйнштейна равна $\theta_E = (206 \pm 10)$ К, температура Дебая $\theta_D = (358 \pm 18)$ К; во втором случае $\theta_E^S = (318 \pm 22)$ К и $\theta_D^S = (421 \pm 30)$ К. Характеристические температуры θ_E и θ_D оказываются меньше θ_E^S и θ_D^S соот-

ветственно. Отсюда θ_E и θ_D связаны с более низкочастотной частью фононного спектра α -Fe, чем θ_E^S и θ_D^S .

Примерно линейная область изменения δE для α -Fe, простирающаяся от 200 К до T_c , связана не только со среднеквадратичной скоростью атомов $\langle V^2 \rangle$. Так, расчет температурной зависимости изомерного сдвига для ядер ^{57}Fe в α -Fe удовлетворительно совпал с экспериментальными значениями δE для интервала температуры 473 – 1473 К. При этом влияние температуры на изомерный сдвиг в значительной мере связано с термическим возбуждением 3d-электронов в состоянии с более высокими энергиями. За счет их возбуждения изменяется степень экранирования s-электронов от ядра 3d-электронами и соответственно изменяется δ . Изомерный сдвиг изменяется скачком в области Кюри T_c . Одной из причин скачкообразного изменения δ может быть исчезновение магнитного расщепления 3d-зоны железа на две подзоны с противоположными направлениями спинов. Следует учитывать также изменение δ за счет зависимости параметра решетки от температуры и перехода 4s-электронов в 3d-зону. Влияние ангармонизма на δE в интервале 100 – 1000 К очень мало.

Величина f падает от $0,84 \pm 0,04$ (комнатная температура) до $0,012 \pm 0,006$ сразу же за температурой $\gamma \rightarrow \delta$ перехода. Изменение f в области T_c точно не определено из-за сравнительно большой погрешности эксперимента. При переходе $\alpha \rightarrow \gamma$ вероятность f скачком возрастает на $(0,030 \pm 0,08)$, в области $\gamma \rightarrow \delta$ перехода падает на $(-0,06 \pm 0,01)$. Изменение f в области переходов $\alpha \rightarrow \gamma$ и $\gamma \rightarrow \delta$ вызваны перестройкой фононного спектра.

Расчет f для диапазона температур 150 – 1000 К (в котором α -Fe ферромагнитно) при использовании данных о фононном спектре α -Fe при комнатной температуре показал, что ангармонизм уменьшает f при 1000 К на 3,76%. Удовлетворительное совпадение расчетных величин f с экспериментальными получается, если предположить существование вклада в f , пропорционального квадрату намагниченности.

Спектры тонких пленок α -Fe зависят от толщины. Если толщина пленки находится в пределах $(1 - 7) \cdot 10^{10}$ м, то спектр является дублетом с расстоянием между линиями 0,6 мм/с, причем не наблюдается зависимости расщепления от температуры и толщины пленки [10]. Если толщина пленки α -Fe больше 10^9 м, то спектр при температуре 300 – 150 К может быть шестилинейчатым, похожим на спектр массивного α -Fe, но с несколько меньшим значением H (320 ± 5 кЭ). В области толщин $(1 - 4) \cdot 10^9$ м форма спектра определяется структурой пленки. Дублет наблюдается для мелкокристаллических пленок, состоящих из «островков» из атомов железа и поэтому вызван супермагнетизмом. Шестилинейчатый спектр наблюдается для сплошных железных пленок, состоящих из крупных монокристаллических участков со средней толщиной не менее шести атомных слоев [10].

Супермагнетизм мелкодисперсных частиц α -Fe наблюдался в области температур 80 – 1100 К для частиц, размеры которых находились в интервале $(1,05 - 2,3) \cdot 10^{-8}$ м. Времена релаксации, измеренные по температурной зависимости уширения линий спектра, изменялись соответственно при 300 К от $(9,8 \pm 1,1) \cdot 10^{-9}$ с до $(14,4 \pm 2,9) \cdot 10^{-8}$ с для частиц размером от $1,15 \cdot 10^{-8}$ м до $2,3 \cdot 10^{-8}$ м. Для частиц размером $1,05 \cdot 10^{-8}$ м время релаксации оказалось больше $(2,8 \pm 1,1) \cdot 10^{-8}$ с, что может быть связано с непараллельностью магнитных моментов поверхностных атомов и атомов внутри частицы. Для супермагнитных частиц α -Fe неоднородность пространственного распределения магнитных атомных моментов начинает проявляться с размера $(0,95 \pm 0,25) \cdot 10^{-8}$ м. Для этого размера частиц уменьшается и меняет знак константа анизотропии K . При уменьшении размера снижаются как их эффективные температуры Кюри, так и магнитные взаимодействия между частицами, чему способствует слой окиси на их поверхности.

Если разделить электронную плотность на ядрах ^{57}Fe в α -Fe на три вклада, первый из которых связан с электронными состояниями остова, $|\psi(0)|^2_{\text{ост}}$; второй – с электронами проводимости, образовавшимися из валентных электронов собственного атома, $|\psi(0)|^2_{\text{лок}}$; третий – с электронами проводимости, образовавшимися из валентных электронов соседних атомов, $|\psi(0)|^2_{\text{нелок}}$, то для чистого α -Fe вклад

одного 3d-электрона в первый член равен $-5a_0^{-3}$, вклад второго находится в интервале $(4,82 - 7,1)a_0^{-3}$, а третьего $-0,1a_0^{-3}$ [10].

Изменение изомерного сдвига на ядрах ^{57}Fe в различных железосодержащих соединениях определяется в основном двумя вкладами, имеющими противоположные знаки. Первый связан с зарядовой плотностью собственных валентных 4s-электронов, увеличение числа которых приводит к росту $|\psi(0)|^2$. Так как для ядра ^{57}Fe $\Delta R/R < 0$, то увеличение $|\psi(0)|^2$ приводит к уменьшению δ . Изомерный сдвиг для ядер примесных атомов в металлах должен быть приближенно обратно пропорционален атомному объему V металла-матрицы, если изменение δ в сплаве определяется электронами проводимости.

5. ЭЛЕКТРОННАЯ СТРУКТУРА ПРИМЕСЕЙ

Au, Sn, Fe В МЕТАЛЛАХ

Изомерный сдвиг для ядер примесных атомов в металлах должен быть обратно пропорционален атомному объему V металла-матрицы, если изменение δ в сплаве определяется электронами проводимости. Так как влияние на изомерный сдвиг δ кристаллографической структуры, магнитного порядка и температуры сравнительно мало по сравнению с вкладами атомного объема и переноса заряда при сплавлении компонент, то для непосредственного определения величины заряда мессбауэровской примеси необходимо корректное введение поправки на изменение атомного объема компонент сплава при сплавлении.

Приближенная оценка вклада V в δ для примесных атомов ^{57}Fe , ^{181}Ta и ^{197}Au в металлах была сделана на основе имеющихся экспериментальных данных по всестороннему сжатию (например, для $\alpha\text{-Fe}$ $d\delta / d\ln V = 1,4$ мм/с при нормальном внешнем давлении). Для примесей ^{99}Ru , ^{193}Jr , ^{195}Pt эта оценка была основана на расчетах электронных плотностей на ядрах свободных атомов. В результате получился неожиданный вывод: скорректированные на изменение V значения δ для примесей ^{57}Fe , ^{99}Ru , ^{181}Ta , ^{193}Jr , ^{195}Pt , ^{197}Au в совокупности для всех матриц создают единую зависимость [19]. В матрицах 3d-, 4d- и 5d-металлов наклон ли-

нейной части зависимости оказывается близким к ожидаемому для параметров данного конкретного ядра с расчетным значением электронной плотности на ядрах.

Сопоставление изомерных сдвигов со шкалами электроотрицательностей матриц приводит к выводу о больших и систематических химических эффектах, связанных с переносом электронного заряда при сплавлении. Характеристикой этого являются скорректированные на объем примеси изомерные сдвиги для примесей ^{57}Fe , ^{99}Ru , ^{181}Ta , ^{193}Jr , ^{195}Pt , ^{197}Au в различных матрицах в соответствии с электроотрицательностями матриц по Полингу. Минимум кривой соответствует благородным металлам. Перенос заряда в положение рассмотренных примесных атомов оказывается подчиняющимся одинаковому закону. Полный заряд на ядре в положении примеси переходного элемента, связанный с валентными электронами, можно записать как сумму двух вкладов. Первый вклад, $p_{\text{зон}}$, определяется коллективизированными состояниями, в основном, состояниями около дна зоны проводимости. Вторым вклад p_d связан с локализованными d-состояниями. Так как d-электроны экранируют внешние атомные электроны от ядра, то полный заряд равен:

$$p(0) = p_{\text{зон}} - p_d. \quad (11)$$

Общий характер зависимости изомерного сдвига для примесей позволяет предположить, что для примесей изменения $p_{\text{зон}}$ и p_d не сбалансированы, и можно ввести электроотрицательности, связанные с коллективизированными состояниями зоны проводимости и локализованными d-состояниями. При этом δ в основном определяется $p_{\text{зон}}$. Вклад переноса заряда в δ для ядер примесных атомов ^{57}Fe , ^{99}Ru , ^{181}Ta , ^{193}Jr , ^{195}Pt , ^{197}Au очень велик, – он соответствует примерно одному валентному s-электрону свободного атома. Наличие такой корреляции указывает на постоянство как $p_{\text{зон}}/p_d$ для перечисленных шести примесей во всех исследованных матрицах, так и отношения соответствующих электроотрицательностей для этих шести элементов.

В отличие от рассмотренных выше случаев, электронная плотность на ядрах примесных атомов ^{119}Sn в металлах увеличивается с возрастанием атомного объе-

ма матрицы и соответственно атомного объема примеси. Рассмотрим зависимость изомерного сдвига на ядрах примеси ^{119}Sn в различных металлах в зависимости от атомного объема примеси.

Изменение атомного объема примеси оценивалось в рамках теории упругости. Для матриц благородных и нормальных металлов зависимость приблизительно линейна. Такой характер зависимости предположительно можно объяснить большой сжимаемостью примеси олова, сильной локализацией 5s-состояний и изменением этой локализации в различных матрицах. В настоящее время нет достаточного количества экспериментальных данных о зависимости изомерного сдвига для примеси олова в металлах от давления, а также теоретических расчетов, которые позволили бы произвести корректное разделение различных вкладов. Введение примеси в металл приводит к появлению ГЭП даже в случае кубического металла–матрицы вследствие нарушения симметрии решетки и появления внутренних напряжений, вызывающих в свою очередь перераспределение электронов проводимости дополнительно к перераспределению, вызванному различием валентностей примесь–матрица. Если расчет вклада в ГЭП от ионов металла не вызывает принципиальных затруднений, то определение вклада в ГЭП от электронов проводимости требует знания вкладов в ГЭП всех занятых состояний зоны проводимости. Электронный вклад в ГЭП

$$eq_{\text{л}} = -e \int \rho(\mathbf{r}) (3 \cos^2 \nu - 1) d^3\mathbf{r} / r^3, \quad (12)$$

где электронная плотность

$$\rho(\mathbf{r}) = 2 \sum_{n,k} |\psi_{nk}(\mathbf{r})|^2$$

получается суммированием по волновым векторам k для всех занятых состояний в n энергетических зонах, лежащих ниже поверхности Ферми; ν – угол, который составляет радиус-вектор \mathbf{r} электрона, дающего ГЭП, относительно оси z . Для переходных металлов главный вклад в ГЭП можно ожидать от состояний, лежащих вблизи уровня Ферми, поскольку в этой области плотность состояний максимальна.

В случае сплавов ситуация осложняется, так как примесь возмущает все занятые состояния зоны проводимости. Отсюда изучение ГЭП в металлах и сплавах может дать важные сведения о достоверности теоретических расчетов, связанных с различным приближенным представлением волновых функций коллективизированных состояний и потенциалов, действующих на электроны проводимости в металлах и сплавах [12].

Если ограничиться рассмотрением влияния на ГЭП, создаваемого одиночной примесью замещения в кубическом металле, только электрон-фононного взаимодействия, то для изотопической примеси [8]:

$$E_{q_{zz}}(T) = eq_{zz}(0) [(1 - t \omega(\xi))F(T/\theta_D)]. \quad (13)$$

Здесь t – постоянная; ω – частота; $\xi = 1 - M'/M$, где M' – масса примеси, M – масса атома матрицы; $\omega(\xi) \sim (M'/M)^v$, где v – постоянная, зависящая от соотношения масс атомов примеси и матрицы. Теория и эксперимент показывают, что для чистых металлов и сплавов $F(T/\theta_D) \sim T^{3/2}$, что связано с вкладом электронов проводимости, а вклад в температурную зависимость ГЭП от электрон-фононного взаимодействия больше вклада в ГЭП от искажений кристаллической решетки.

Метод ЯГР обладает меньшей чувствительностью к изменению температурных и концентрационных зависимостей ГЭП на ядрах по сравнению, например, с методами ЯМР и возмущенных угловых корреляций, поэтому основные экспериментальные данные относительно ГЭП в металлах и сплавах получены с помощью последних двух методик. Меньшая естественная ширина линии у изотопа ^{57}Fe по сравнению с изотопами ^{197}Au и ^{119}Sn позволила исследовать температурные зависимости ГЭП на ядрах примеси ^{57}Fe в ряде металлов. В гексагональных матрицах–металлах (Ti, Sc, Zr и др.) ГЭП слабо изменяется с ростом температуры, что можно связать с температурной зависимостью анизотропии кристаллической решетки. В матрицах Be, Mg, Zn, и Cd ГЭП сильнее зависит от температуры, причем ГЭП содержит член, зависящий от температуры в соответствии с распределением Ферми-Дирака. В последнем случае примесь обладает локализованными электронными 3d-состояниями, расположенными вблизи уровня Ферми. Экспе-

риментальные данные позволили определить ширину распределений этих состояний и их положения относительно уровня Ферми.

6. ВЛИЯНИЕ ИОННОГО ОБЛУЧЕНИЯ НА СТРУКТУРУ ИНТЕРМЕТАЛЛИДОВ В СПЛАВЕ Zr-Fe⁵⁷

Цирконий – единственный металл с высокой температурой плавления ($T = 1852\text{ }^{\circ}\text{C}$), с наименьшим сечением поглощения тепловых нейтронов (0,18 барн) [16]. Эта особенность в сочетании с хорошей совместимостью с ядерным горючим, сравнительно высокими технологическими свойствами (деформируемостью и свариваемостью) делают цирконий широко используемым материалом для ядерных реакторов на тепловых нейтронах, работающих при невысоком обогащении горючего и допускающих значительную степень выгорания [17]. В реакторах канального типа применение циркония существенно снижает поглощение нейтронов по сравнению с каналами, изготовленными из нержавеющей сталей. По совокупности своих ядерных и технологических свойств цирконий является одним из лучших материалов оболочек ТВЭЛов, охлаждаемых водой, паром и пароводяной смесью.

Проблема радиационной стойкости циркониевых сплавов решается путем определения основных механизмов, ответственных за процессы, протекающие в сплавах при термическом воздействии, механических нагрузках, радиационном воздействии и методов эффективного контроля и управления этими процессами. Влияние интерметаллических включений на радиационную стойкость циркониевых сплавов изучено недостаточно. При этом не учитывалось различие структурно-фазового состояния приповерхностных слоев материала и материала в объеме, вдали от поверхности.

Имитационные эксперименты, включающие мощное электронное и гамма-облучение, ионное облучение используются для предварительного отбора наиболее перспективных материалов и частичного предсказания результатов реакторных испытаний. Так, при ионном облучении радиационные повреждения создаются в поверхностном слое глубиной 1000 Å. Эффективным методом ана-

лиза поверхностных слоев является мессбауэровская спектроскопия с регистрацией конверсионных электронов (МСКЭ) в геометрии обратного рассеяния. Исследование последствий радиационного воздействия в имитационных экспериментах с использованием циркониевых сплавов целесообразно проводить с помощью методов анализа структуры, элементного и фазового состава. В данной работе с этой целью выбраны рентгеноструктурный анализ – для контроля структуры циркониевой матрицы сплавов, рентгеноспектральный анализ – для определения элементного состава и фазовый анализ методом МСКЭ поверхностных слоев сплавов глубиной до 3000 Å.

Большинство химических элементов, используемых для легирования циркония, обладают малой растворимостью в α -Zr. Это приводит к образованию в металлической матрице сплавов включений интерметаллических фаз сложного состава (размером 10 – 100 нм). В результате формируется микроструктура сплавов с мелкодисперсным выделением твердых нанокристаллических частиц в металлической матрице. При термомеханической обработке изменяются параметры, характеризующие выделения в матрице, – размер частиц и расстояния между ними. Ранее нами сообщалось об обнаружении приповерхностной сегрегации интерметаллических включений в сплавах циркония и возможности использования этого эффекта для модификации поверхности сплавов с помощью ионного и лазерного облучения.

В данном разделе рассмотрим методические принципы применения и экспериментальные результаты, полученные с помощью МСКЭ при исследовании изменения структуры и фазового состава интерметаллических нанокристаллических фаз в поверхностных слоях сплава цирконий-железо после ионного облучения и изотермического отжига.

Сплавы Zr-0,31%Fe и Zr-0,63%Fe (вес.%) на основе йодидного циркония были приготовлены методом электроннолучевой плавки в вакууме. Использовался йодидный цирконий чистотой 99,76%, содержащий 0,02% железа и 0,03% ниобия. Добавки железа обогащены стабильным изотопом Fe^{57} до 85%. Слитки подвергали гомогенизирующему отжигу в вакууме $1,3 \cdot 10^{-4}$ Па в течение 50 ча-

сов при 973 К. Затем слитки прокатывали при комнатной температуре в фольги толщиной 50 мкм. В процессе прокатки производили трехкратный промежуточный отжиг для снятия механических напряжений в тех же условиях. Завершающая прокатка соответствовала степени деформации фольг $\eta = 95\%$. Перед облучением деформированные фольги отжигали в вакууме $1,3 \cdot 10^{-4}$ Па. Схема термомеханической обработки (ТМО) и облучения приведена на рис. 15.

После облучения проводили изохронный отжиг в вакууме и снимали мессбауэровские спектры рассеяния после каждого шага отжига.

Рентгенографическое исследование сплавов проводили ионизационным и фотографическим методами на установке УРС-50ИМ в $\text{Cu } k_{\alpha}$ -излучении. Параметры a и c определяли комбинированным методом графической экстраполяции и расчета. Для хорошо отожженных образцов точность в определении параметра c составляла $5 \cdot 10^{-4}$ Å, параметра a – $7 \cdot 10^{-4}$ Å. Для деформированных образцов она снижалась из-за сильного размытия дифракционных максимумов и неточности в определении положения дифракционного максимума. Фотографический метод использовали для контроля фазового состава. Выявленные линии фаз затем снимали по точкам для определения их межплоскостных расстояний и оценки степени искаженности. По полуширине дифракционных максимумов была оценена плотность дислокации в циркониевой матрице.

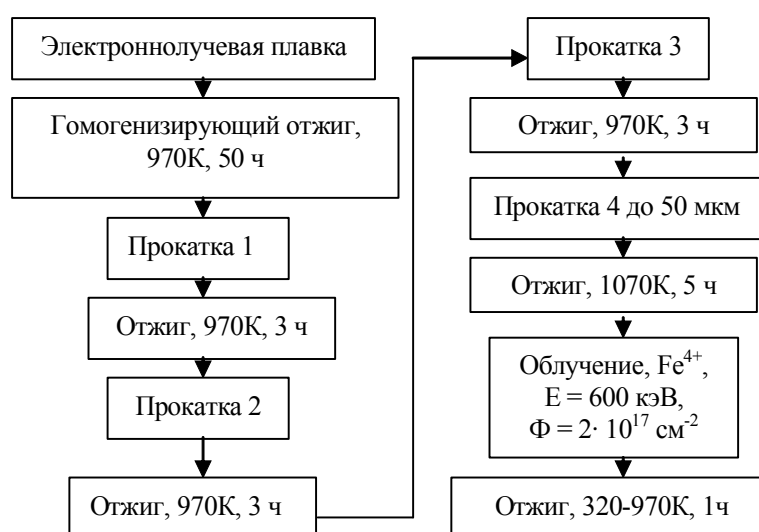


Рис. 15. Схема термомеханической обработки и облучения сплавов

Рентгеноструктурный анализ показал, что на всех этапах ТМО сплавов ме-

талл матрицы представлен только α -фазой Zr. Кроме линий α -Zr наблюдали очень слабые рефлексы интерметаллических фаз.

Идентификацию железосодержащих фаз производили с помощью мессбауэровской спектроскопии на ядрах Fe^{57} в геометрии обратного рассеяния при регистрации электронов внутренней конверсии (МСКЭ). Образцы и источник γ -квантов Co^{57} в матрице Cr находились при комнатной температуре. Использовали программу анализа экспериментальных спектров рассеяния (DISTRIBUTION P(QS), P(IS) - DISTR1), позволяющую получать функции распределения $P(QS)$ и $P(IS)$, а также значения интенсивностей линий и ширины линий. Мессбауэровские спектры обратного рассеяния сплавов циркония описывают распределение интерметаллических фаз в приповерхностных слоях, и увеличение интенсивности спектров соответствует росту концентрации интерметаллических фаз в поверхностном слое глубиной до 0,3 мкм.

Рентгеноспектральный анализ поверхности отожженных образцов сплавов циркония производили на спектрометре «Camebax MBX 268». Получены распределения легирующих добавок и O , N , C по сечению частиц интерметаллидов в поверхностном слое.

В таблице 4 приведены значения a , c , c/a , $\langle \epsilon \rangle^{1/2}$ (микроискажений 2-го рода), ρ (плотности дислокаций) для сплава Zr-0,63%Fe. Для йодидного циркония (отжиг 770 К, 15 часов) получили такие значения параметров решетки $a = 3,2291 \text{ \AA}$ и $c = 5,1463 \text{ \AA}$ и $c/a = 1,5937$. Согласно рентгенографическим данным отношение параметров решетки c/a металлической фазы сплавов до отжига меньше, чем чистого α -Zr. С отжигом величина c/a начинает расти, достигая значения, характерного для йодидного циркония. При этом наблюдается резкое сужение рентгеновских линий. Более высокие значения полуширин для деформированных образцов сплава по сравнению с йодидным цирконием говорят о дополнительном упрочнении сплава включениями. Возможно, это связано с уходом части атомов кислорода в Zr-матрицу при диффузии и миграции включений, о чем говорит рост параметров a и c . Облучение незначительно влияет на параметры решетки ($a = 3,2298 \text{ \AA}$, $c = 5,1476 \text{ \AA}$).

Таблица 4 Рентгеноструктурные данные для деформированного и отожженного сплава Zr-0,63%Fe

Параметры	Деформация	Отжиг (570K)	Отжиг (670K)	Отжиг (770K)
a , Å	3,2348	3,2346	3,2309	3,2292
c , Å	5,1433	5,1433	5,1455	5,1470
c/a	1,5900	1,5900	1,5928	1,5939
D , Å	260	380	530	1500
$\langle \epsilon \rangle^{1/2} \cdot 10^3$	3,22	1,84	1,66	1,01
$\rho \cdot 10^{-10}$, см ⁻²	13,5	8,27	3,41	0,73

На рис. 16 представлены результаты рентгеноспектрального анализа поверхности отожженного образца сплава Zr-0,63%Fe для обнаруженного на поверхности сплава интерметаллического включения.

Микрофотографии, приведенные на рис. 16, свидетельствуют о возможно-

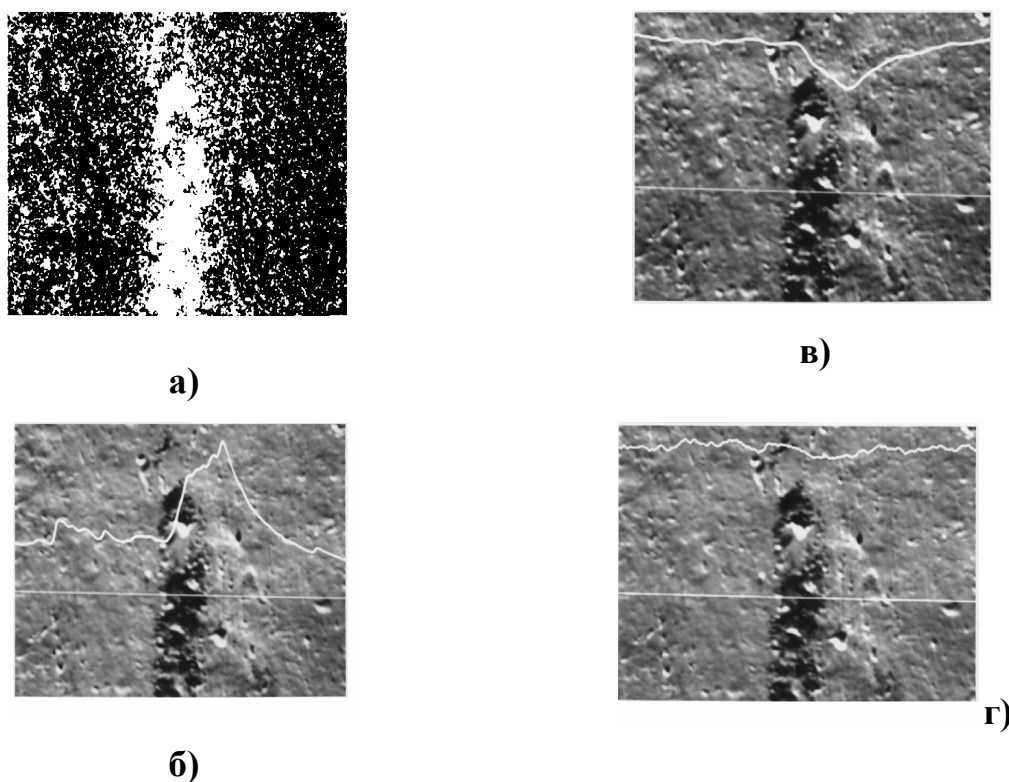


Рис. 16. Микрофотографии поверхности образца сплава цирконий-железо с интерметаллическим включением после отжига при 1070 K в течение 5 часов (увеличение 800). Вверху слева (а) – рентгеновское изображение поверхности в Fe-излучении. Внизу слева (б) – распределение Fe по линии сканирования по поперечному сечению включения. Вверху справа (в) – распределение Zr по линии сканирования по поперечному сечению включения. Внизу справа (г) – распределение C по линии сканирования по поперечному сечению включения

сти прямого наблюдения распределения циркония и железа, соотношение кото-

рых в интерметаллическом включении примерно соответствует составу фазы Zr_3Fe .

Фаза Zr_3Fe однозначно идентифицирована с помощью мессбауэровской спектроскопии в геометрии обратного рассеяния (рис. 17а).

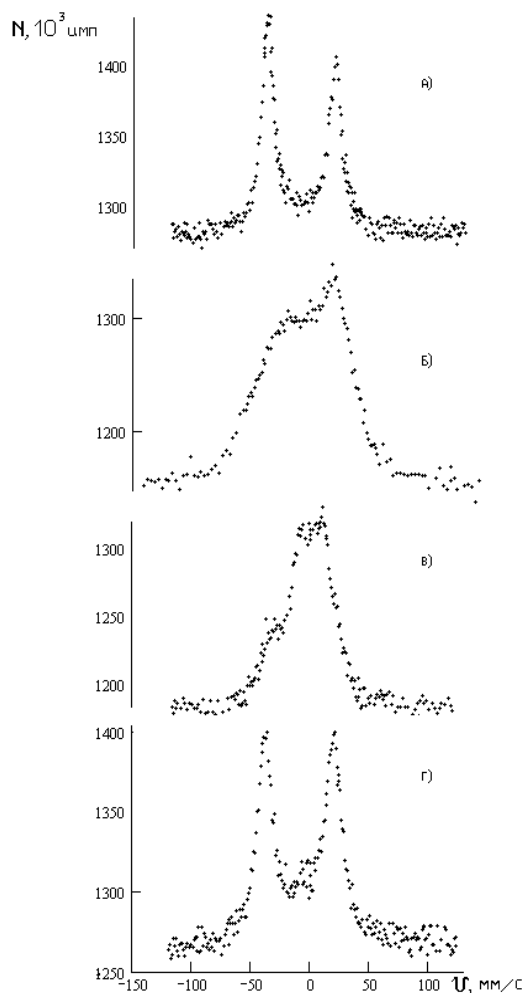


Рис. 17. Мессбауэровские спектры сплава $Zr-0,63\%Fe$: а) после отжига; б) после облучения; в) облученная сторона после отжига при 370 K; г) облученная сторона после отжига при 970 K

Термическая обработка позволяет достигать концентрации атомов-информаторов Fe от 2 до 6,5% в приповерхностном слое по сравнению с 0,3 – 0,6% в исходном состоянии без существенного изменения концентрации углерода по сечению интерметаллида, в отличие от роста концентрации кислорода в области интерметаллида [11]. Гомогенизирующий отжиг предназначен для получения в сплаве однородной структуры. Назначение холодной пластической

деформации – получение мелкодисперсной структуры, благодаря которой облегчается миграция ядер-информаторов в приповерхностный слой при последующем изохронном отжиге.

Параметры обработки образцов на этих этапах термомеханической обработки (степень деформации 90 – 98%, отжиг при 770 – 1070 К в течение 1 – 20 ч) выбраны из расчета получения концентрации ядер-информаторов в пределах 2,5 – 6,5%. При других значениях параметров обработки не достигается требуемая концентрация.

Сегрегация интерметаллических включений в приповерхностном слое может оказывать существенное влияние на радиационную стойкость циркониевых сплавов. Для введения радиационных повреждений образцы облучали ионами Fe^{4+} .

Облучение ионами Fe^{4+} при $T = 300\text{K}$ дозой $2 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$ сплавов Zr-0,31\%Fe , Zr-0,63\%Fe приводит к значительному изменению фазового состава интерметаллидов в приповерхностном слое сплавов. На рис. 17 приведены мессбауэровские спектры сплава Zr-0,63\%Fe облученной и необлученной сторон фольги, а также спектры облученной стороны после отжига. Ионное облучение сплава привело к аморфизации интерметаллической фазы Zr_3Fe и переходу атомов Fe в метастабильную фазу $\text{Zr}_7\text{Fe}_{24}$.

Изохронный отжиг приводит к обратному превращению – распаду аморфной фазы через формирование на промежуточном этапе в диапазоне температур отжига 720 – 820 К метастабильной фазы $m\text{-Zr}_3\text{Fe}$ и переходу атомов Fe в кристаллическую фазу Zr_3Fe со структурой типа Re_3B .

Зависимость относительного содержания кристаллической фазы Zr_3Fe от температуры отжига сплава Zr-0,63\%Fe приведена на рис. 18. В предположении экспоненциальной зависимости прироста фазы Zr_3Fe от энергии активации на заключительной стадии процесса роста кристаллической фазы была получена линейная зависимость $\ln x$ (где x – прирост фазы Zr_3Fe) от обратной абсолютной температуры отжига. С учетом значения для порядка реакции отжига $n = 1$, что является достаточно корректным предположением, получено значение энергии

активации процесса перехода атомов железа из метастабильной в кристаллическую фазу Zr_3Fe при изохронном отжиге в диапазоне 770 – 970 К, равное $(1,2 \pm 0,2)$ эВ.

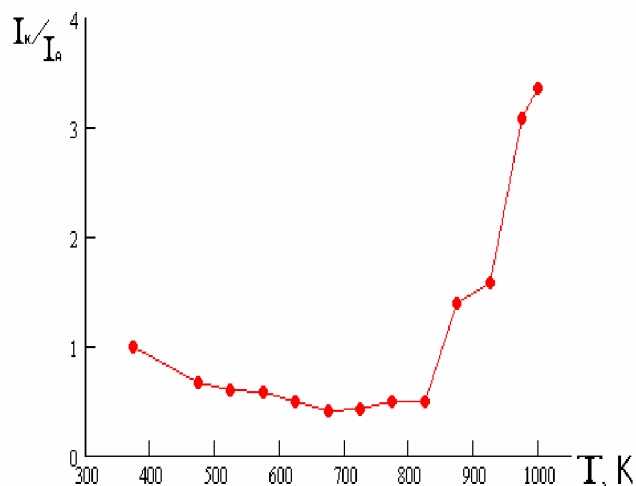


Рис. 18. Зависимость относительного содержания кристаллической фазы в поверхностном слое облученной стороны сплава Zr_3Fe от температуры изохронного отжига

Это значение с точностью до указанной ошибки эксперимента совпадает с энергией активации, характерной для миграции железа в циркониевых сплавах по межфазным и межзеренным границам. Процесс кристаллизации характеризуется образованием зародышей, растущих до наноразмеров. Таким образом, возможно регулирование как относительного содержания интерметаллических нанокристаллических фаз в поверхностных слоях сплавов (толщиной до 3000 Å), так и степени кристалличности этих фаз за счет проведения предварительной термомеханической обработки, ионного облучения и последующего изохронного отжига.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Данные о СТВ в облученных металлах вследствие высокой чувствительности параметров СТВ к ближайшему окружению ядра-зонда позволяют произвести идентификацию дефектов и их комплексов более однозначно, чем это позволяют сделать макроскопические методы. Вместе с развитием теории необходимо экспериментальное систематическое исследование СТВ в ГЦК- и ОЦК-металлах с целью выделения роли основных факторов, как например, атомных размеров и масс примеси и матрицы, их электронных структур, упругих напряжений около дефектов. Применительно к проблеме смешанных гантелей желательно изучение методом ЯГР взаимодействия примесей ^{57}Co (^{57}Fe) и ^{119}Sn в ГЦК- и ОЦК-металлах с радиационными дефектами, а также СТВ ядер ^{57}Fe с примесями внедрения в γ -Fe. То же относится к разбавленным сплавам на основе Mo и α -Fe, а также α - и β -Zr. При этом наибольшая отдача будет от комплексного исследования и использования наряду с ядерно-физической методикой, например, ЯГР – (с помощью которой получено наибольшее число результатов о СТВ в облученных материалах) – метода электросопротивления и методов, определяющих упругие постоянные или модули упругости в широком температурном интервале.

Влияние электронной структуры на физико-механические свойства твердых тел, в частности, на сегрегацию примесей в сплавах, процессы охрупчивания, выделение и рост частиц второй фазы, выделение фаз на границах зерен изучено недостаточно.

Актуальной задачей является также применение методов исследования электронной структуры металлов и сплавов для анализа этих процессов и влияния электронных состояний на структуру и свойства межзеренных и межфазных границ, особенно в условиях радиационного воздействия.

Так, обращаясь к перечню проблем по радиационным повреждениям в металлах и сплавах, можно видеть, что практически в каждом случае СТВ могут дать важные сведения о физических процессах, формирующих свойства материала. СТВ могут использоваться при определении влияния примесей на фазовую стабильность и изучении перераспределения компонентов сплава при атомном ра-

зупорядочении и упорядочении, в частности, на ранних стадиях образования выделений. Особо следует выделить до сих пор не использованную возможность прямого определения атомного механизма диффузии, а также поверхностных состояний металла при облучении и коррозии.

Рассмотрен пример проведения экспериментального исследования структуры сплавов циркония и миграции включений интерметаллических фаз в сплавах циркония с добавками железа при термомеханической обработке, ионном облучении и термическом отжиге. Облучение сплавов Zr-0,31%Fe и Zr-0,63%Fe ионами Fe^{4+} приводит к аморфизации кристаллической структуры интерметаллидов в приповерхностном слое сплавов. Облучение сопровождается переходом атомов железа из кристаллической фазы Zr_3Fe в аморфную фазу. При изохронном отжиге в диапазоне 370 – 970 К наблюдается переход атомов железа в метастабильную фазу $m\text{-Zr}_3\text{Fe}$, а начиная с 470 К, происходит кристаллизация аморфных интерметаллических включений и переход атомов железа в кристаллическую фазу Zr_3Fe с исходной структурой.

ЛИТЕРАТУРА

1. В. В. Чекин, В. Г. Кириченко, Э. А. Резниченко. Сверхтонкие взаимодействия и радиационные повреждения в металлах и сплавах.– «Вища школа».: Харьков, 1986. – 136 с.
2. Шпинель В. С. Резонанс гамма лучей в кристаллах. – М.: Наука, 1969. – 407 с.
3. Химические применения мессбауэровской спектроскопии. / Под ред. В. И. Гольданского, Р. Гербера. – М.: Мир, 1970.– 503 с.
4. Сверхтонкие взаимодействия в твердых телах / Пер. с англ. под ред. А. Турова. – М.: Мир, 1970.– 368 с.
5. Мессбауэровская спектроскопия. Необычные применения метода. / Под ред. У. Гонзера. Пер с англ. – М.: Мир, 1982. – 246 с.
6. Литвинов В. С., Каракишев В. Д., Овчинников В. В. Ядерная гамма-резонансная спектроскопия сплавов. – М.: Metallurgy, 1982. – 143 с.
7. Кириченко В. Г., Чекин В. В., Резниченко Э. А. Сверхтонкие взаимодействия и радиационные повреждения в металлах//Вопросы атомной науки и техники. Сер. Физика радиац. поврежд. и радиац. материаловедение. 1982. – Вып. 3 (22). – С. 3.
8. Чекин В. В., Кириченко В. Г. Сверхтонкие взаимодействия и радиационные повреждения в металлах (учебное пособие) // Деп.УкрНИИНТИ 12.05.85. Рег. №996 Ук-85.Деп. – 211с.
9. Schrorer D., Lambe R. L., Spencer C. D. Uses of Mössbauer effect in radiation damage studies / Mössbauer effect Method. – 1971, v.7. – P.3-19.
10. Вертхейм Г., Хаусман А., Зандер В. Электронная структура точечных дефектов. – М.: Атомиздат, 1977. – 208 с.
11. Дубовцев И. А. Применение эффекта Мессбауэра в радиационной физике металлов и сплавов//РГУ. Ростов-на-Дону. – 1982. – 131 с.
12. Экштайн В.. Компьютерное моделирование взаимодействия частиц с поверхностью твердого тела: Пер. с англ. – М.: Мир, 1995. - 321 с.

13. *Thermochemical Process of Microalloyed Austenite*. TMS-AIME. Warrendale. – NY., 1982.
14. *R. E. Watson, L. H. Bennet*. Phys.Rev.B. 1977.V15, #11. p. 5136.
15. *A. Wenger, S. Steineman*. / Helv.Phys.Acta.1974.V.47, #3. p. 321.
16. *Д. Дуглас*. Металловедение циркония. М.: Атомиздат.- 1975. – 360 с.
17. *А. Г. Самойлов*. Тепловыделяющие элементы ядерных реакторов. Москва.: Энергоатомиздат. – 1985. – 210 с.
18. *Дж. Мартин, Р. Доэрти*. Стабильность микроструктуры металлических систем. М.: Атомиздат. – 1978. – 280 с.